ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

12. BAND, HEFT 3

MIT 19 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben März 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. Eyring und *M. Polanyi*, Über einfache Gasreaktionen. (Mit 17 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 2. 31.)

V. Bursian und *Sorokin*, Anwendung der Diffusionsgleichung auf die Theorie der Kettenreaktionen. (Eingegangen am 9. 2. 31.)

Harry Hellström, Beziehungen zwischen Konstitution und Spektren der Porphyrine. (Mit 3 Figuren im Text und 5 Tafeln.) (Eingegangen am 21. 2. 31.)

Carl Trogus und *Kurt Hess*, Das Röntgendiagramm der Trinitrocellulose. Ein Beitrag zur Kenntnis des Stabilisierungsvorganges. (Röntgenographische Untersuchung an Cellulosederivaten. IX.) (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 2. 31.)

Adolf Parts, Die Dipolmomente von Benzyl-, Benzal- und Benzotrichlorid. (Eingegangen am 2. 3. 31.)

Adolf Parts, Über die Dipolmomente von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Halogenderivaten. (Eingegangen am 2. 3. 31.)

H. Dohse, Über die Temperaturabhängigkeit katalytisch beschleunigter Folgereaktionen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 5. 3. 31.)

K. Butkow, Über den Einfluss der Art der chemischen Bindung auf die Eigenschaften polarer Moleküle im Dampfzustande. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 3. 31.)

Hans Joachim-Schumacher und *Gerhard Stieger*, Der Einfluss der Wellenlänge auf die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod. (Eingegangen am 9. 3. 31.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Fortsetzung auf der 3. Umschlagseite

Polymerisation im Kristallgitter.

Kristallstruktur von Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin.

Von

Eduard Hertel und Kurt Schneider.

(Aus der physikal.-chem. Abteilung des Chem. Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 1. 31.)

Die Kristallstrukturen von 2,4,6-Trinitroresorcin und 2,4,6-Trinitrophloroglucin wurden röntgenographisch untersucht, in Beziehung zueinander gesetzt und diskutiert.

Als vor einiger Zeit M. A. Bredig und Möller[1]) nachwiesen, dass die in der pyramidalen Klasse des rhombischen Systems kristallisierende Pikrinsäure im Kristallgitter Bimoleküle mit der Eigensymmetrie C_1 bildet, erschien es uns von Interesse, den strukturellen Aufbau der Styphninsäure zu untersuchen, die nach Angaben der Literatur[2]) hexagonal kristallisiert. Die nahe Verwandtschaft von Pikrinsäure (2, 4, 6-Trinitrophenol) und Styphninsäure (2, 4, 6-Trinitroresorcin) liess bei der Unsymmetrie der Pikrinsäurebimolekel und der niederen Symmetrie des Pikrinsäuregitters die hohe Symmetrie der Styphninsäurekristalle bei kleiner Zahl von Molekeln im Elementarkörper des Gitters als recht merkwürdig erscheinen. Unsere Untersuchung ergab nun, dass durch den Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe in die Moleküle der Pikrinsäure diese befähigt werden, zu Trimolekülen von der Eigensymmetrie C_3 zusammenzutreten. Die weitere Einführung einer dritten Hydroxylgruppe in die Molekel hat dann keinen Einfluss mehr auf die „Polymerisation" und den strukturellen Bau der Kristalle. Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin liefern völlig analoge Weissenberg- und Laue-Diagramme, sie unterscheiden sich nur durch geringe Differenzen der Elementarkörperabmessungen.

Kristallstruktur der Styphninsäure.

Die stark negativ doppelbrechenden Kristalle des 2, 4, 6-Trinitroresorcins wurden auf Grund goniometrischer Messungen von Jerusalem und Pope[3]) dem hexagonalen System zugeordnet. Achsen-

[1]) M. A. Bredig und Möller, Z. Krist. **71**, 331. 1929. [2]) Groth, Bd. IV, S. 127. [3]) Jerusalem u. Pope, Pr. Roy. Soc. **80**, 558. 1908. Groth, Bd. IV, S. 127.

verhältnis $a:c = 1:1{\cdot}389$. An den Kristallen wurden die Wachstumsflächen $(10\bar{1}0)$, (0001), $(10\bar{1}1)$, $(11\bar{2}0)$ beobachtet. Die zu unseren Untersuchungen verwandten Einkristalle wurden aus äthylalkoholischer Lösung gezüchtet, derbe sechsseitige Säulen oder Tafeln, an denen die Prismen und Endflächen stets gut, die Pyramiden selten ausgebildet sind. Unter dem Orthoskop bei gekreuzten Nicols findet Aufhellung in keiner Lage statt, wenn der Strahlengang der c-Achse parallel verläuft. Geht der Strahlengang senkrecht zur c-Achse, so findet man gerade Auslöschung parallel [0 0 0 1] und senkrecht dazu.

Nach der von GIEBE und SCHEIBE[1]) angegebenen, sehr empfindlichen Methode wurden die Kristalle auf piezoelektrische Erregbarkeit untersucht. Die Prüfung fiel negativ aus, so dass aus diesem Befund nicht auf Polarität der c-Achse zu schliessen ist.

Zur Bestimmung der Abmessung des Elementarkörpers wurden Schichtliniendiagramme nach der Methode von POLANYI angefertigt mit [0 0 01], $[11\bar{2}0]$, $[1\bar{1}10]$ als Drehachsen. Es ergaben sich die Hauptidentitätsperioden:

$$J_a = 12{\cdot}7\ \text{Å},\quad J_b = 22\ \text{Å},\quad J_c = 10\ \text{Å}.$$

Zwischen J_a und J_b besteht die Beziehung $J_b = J_a\sqrt{3}$. Die Dichte wurde zu 1·77 bestimmt. Für die Zahl der Formelgewichte $C_6H_3N_3O_6$ in der hexagonalen Zelle ergibt sich nach der BRAGGschen Formel:

$$n = \frac{\sqrt{3}\cdot 12{\cdot}7^2\cdot 10\cdot 1{\cdot}77}{2\cdot 245\cdot 1{\cdot}65} = 6{\cdot}05 \sim 6.$$

Die Indizierung der Diagramme nach WEISSENBERG mit den Achsen [0 0 0 1], $[11\bar{2}0]$ und $[10\bar{1}0]$ als Drehachse wurde unter Zugrundelegen gewöhnlicher hexagonaler Koordinaten durchgeführt und geschah mit Hilfe der quadratischen Form für das hexagonale Translationsgitter:

$$\sin^2\vartheta = \frac{\lambda^2}{4}\left\{\frac{4}{3}\,\frac{h^2+k^2+hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\right\},$$

die für Cu-K_α-Strahlung und obige Elementarkörperabmessungen die Gestalt

$$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}0049\,(h^2+k^2+hk) + 0{\cdot}0059\,l^2$$

annimmt.

Das WEISSENBERG-Diagramm Äquator [0 0 0 1] (Fig. 3) zeigt sechszähligen Rhythmus der auftretenden Interferenzen. Fast alle von

[1]) E. GIEBE und A. SCHEIBE, Z. Physik **33**, 335, 760. 1925. Herrn Prof. GIEBE, der die Ausführung der Messung in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gestattete, sei auch an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen gedankt.

der quadratischen Form erlaubten Interferenzen können nachgewiesen werden, systematische Auslöschungen finden nicht statt. Das Diagramm Äquator $[1\,0\,\bar{1}\,0]$ zeigt als einzige systematische Auslöschung die Gesetzmässigkeit: $0\;0\;0\;l$ löscht aus, wenn l ungerade ist. Auf dem Diagramm Äquator $[1\,1\,\bar{2}\,0]$ kann diese Gesetzmässigkeit bestätigt werden, ausserdem sind alle Interferenzen $h\,0\,\bar{h}\,l$ abwesend, für die l ungerade ist.

Die Gesamtheit der nachgewiesenen Interferenzen lässt erkennen, dass die Rhomboederbedingung, nach der nur Interferenzen auftreten

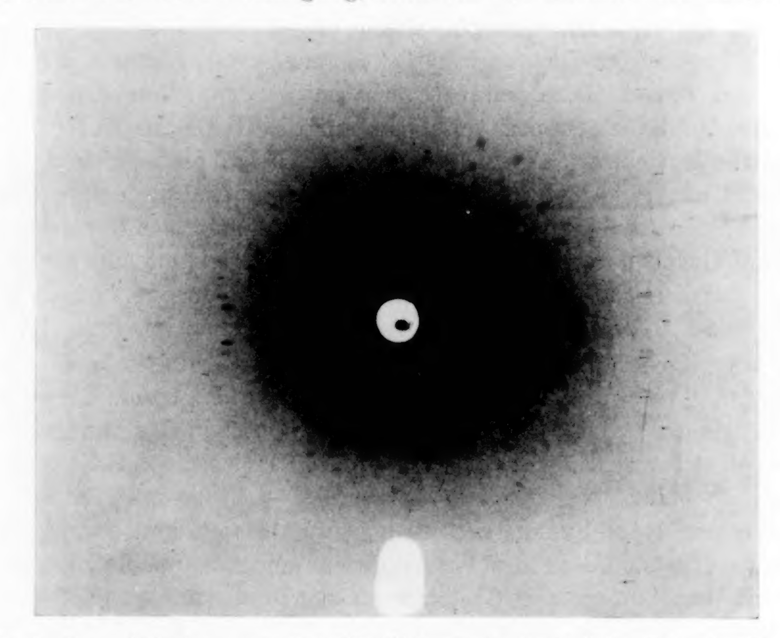


Fig. 1. LAUE-Aufnahme von 2,4,6-Trinitroresorcin (natürliche Grösse). Durchstrahlungsrichtung parallel $[0\,0\,0\,1]$. Symmetrie C_{3v}.

dürfen, für die $h-k+l=3n$ oder $k-h+l=3n$ ist, nicht erfüllt wird. Translationsgruppe Γ_h. Da die Interferenzen der Basis in zweiter und vierter Ordnung auftreten, ist die Hauptachse keine Schraubungsachse mit der Schraubungskomponente $\frac{c}{3}$ oder $\frac{c}{6}$. Nach den WEISSENBERG-Diagrammen können parallel zur Hauptachse nur Trigyren oder Hexagyren oder Helicohexagyren mit der Schraubungskomponente $\frac{c}{2}$ vorhanden sein. Um zwischen diesen Möglichkeiten

zu entscheiden, wurde eine LAUE-Aufnahme Fig. 1 mit der Achse [0 0 0 1] als Durchstrahlungsrichtung angefertigt. Diese zeigt die Symmetrie C_{3v}. Damit ist das Vorhandensein von Hexagyren und Helicohexagyren ausgeschlossen. Parallel zu [0 0 0 1] können nur Scharen von Trigyren vorliegen. Styphninsäure kristallisiert trigonal.

LAUE-Diagramme mit der Symmetrie C_{3v} liefern alle Kristalle, die der ditrigonal pyramidalen Klasse C_{3v}, der trigonal trapezoedrischen Klasse D_3 und der ditrigonal skalenoedrischen Klasse D_{3d} angehören. Von den Raumgruppen dieser Klasse können C_{3v}^5 und C_{3v}^6, D_3^3 bis D_3^7, D_{3d}^2, D_{3d}^5 und D_{3d}^6 streng angeschlossen werden, da auf den WEISSENBERG-Diagrammen Interferenzen nachgewiesen wurden, die von diesen Raumgruppen verboten werden. Von den übrigbleibenden Raumgruppen verlangen nur die Raumgruppen C_{3v}^3 und D_{3d}^4 die systematische Auslöschung der Interferenzen von $h\,0\,\bar{h}\,l$, wenn l ungerade ist, alle übrigen Raumgruppen verlangen überhaupt keine Auslöschung. Eine strenge Bestimmung der Raumgruppe ist auf Grund unseres Materials nicht möglich. Nimmt man an, dass die systematische Auslöschung durch die Raumgruppe bedingt ist, so bleiben C_{3v}^3 und D_{3d}^4 als die wahrscheinlichsten.

Die Kristallklasse D_{3d} hat ausser den Symmetrieelementen der Klasse C_{3v} noch drei Digyren und ein Symmetriezentrum. Sie ist die holoedrische, C_{3v} die hemimorphe Klasse. Obschon das Fehlen eines piezoelektrischen Effekts für Vorliegen von Holoedrie spricht, wollen wir die — für unsere Zwecke belanglose — Frage nach dem Vorhandensein eines Symmetriezentrums offen lassen und die Vorstellungen über den Bau des Kristallgitters unter Annahme der Symmetrie der Raumgruppe C_{3v}^3 entwickeln. Diese verlangt zwei Symmetriehauptgruppen C_3 als Bausteine. Da sechs Moleküle im Elementarkörper vorhanden sind, müssen je drei zu einem Gebilde von der Symmetrie C_3 zusammengeschlossen sein. Diese Trimoleküle sind dann die verlangten Symmetriehauptgruppen. Liegt Raumgruppe D_{3d}^4 vor, die zwei Symmetriehauptgruppen D_3 verlangt, so muss das Trimolekül die Eigensymmetrie D_3 haben; was wir für möglich, auf Grund der vielen Erfahrungen bei Trinitrobenzolderivaten aber nicht für sehr wahrscheinlich halten. Die Schwerpunktslagen der beiden im Elementarkörper vorhandenen Trimoleküle differieren (sowohl in C_{3v}^3 als auch in D_{3d}^3) um $\frac{J_c}{2}$ bezüglich der c-Achse. Trimolekül I und Trimolekül II können durch die Symmetrieoperation der Gleitspiegelung

an gewissen Ebenen parallel [0 0 0 1] mit der Gleitungskomponente $\frac{c}{2}$ ineinander übergeführt werden. Bei der Styphninsäure liegt also eine „Polymerisation" im Kristallgitter im Sinne WEISSENBERGS vor, indem je drei Moleküle, deren Eigensymmetrie sicher C_1 ist, zu einem aus drei Molekülen bestehenden Gebilde C_3 zusammentreten.

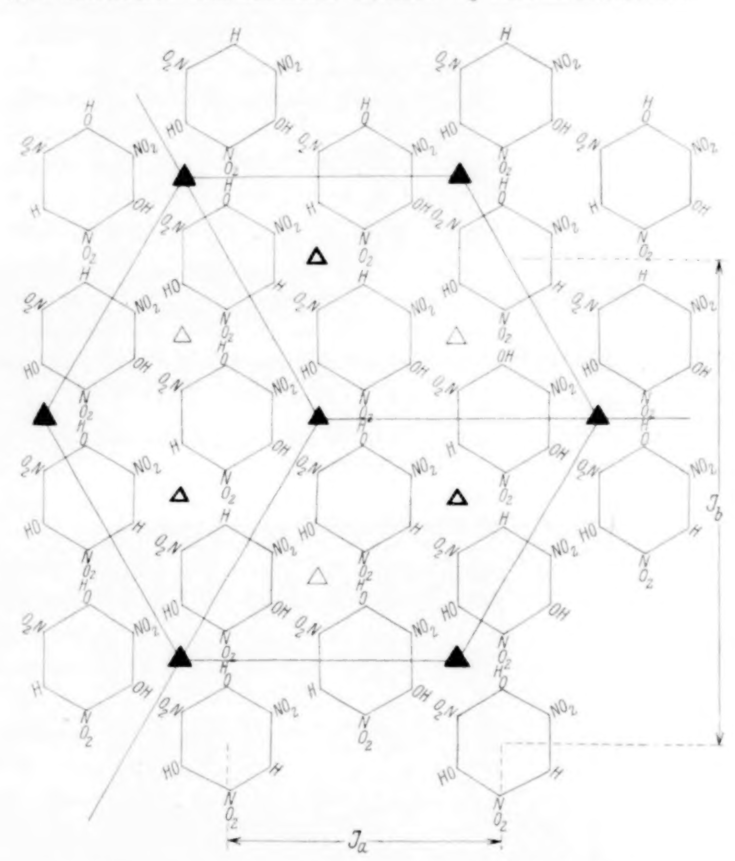


Fig. 2. Projektion der schematischen Darstellung eines Molekülnetzgitters des Trinitroresorcins auf eine Ebene parallel (0 0 0 1) ▲, **△** und △ Durchstosspunkte der von der Raumgruppe C_{3v}^3 verlangten Trigyren.

Fig. 2 zeigt die schematische Darstellung einer Molekülnetzebene, in der die Moleküle der Styphninsäure so angeordnet sind, dass die von der Raumgruppe C_{3v}^3 geforderten Symmetriebedingungen erfüllt sind, und die Raumbeanspruchung der Moleküle im Einklang mit den

Abmessungen des Elementarkörpers steht. Vom chemischen Standpunkt aus erscheint die Nachbarschaft der Nitro- und Hydroxylgruppen benachbarter Moleküle insofern merkwürdig, als wir keine Molekülverbindungen kennen, deren Zustandekommen auf die Absättigung von Nebenvalenzkräften zwischen Nitro- und Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Andererseits erscheint der Unterschied im Verhalten von Pikrinsäure und Styphninsäure erklärlich. Da Pikrinsäure nur eine Hydroxylgruppe enthält, können sich mit ihrer Hilfe zwei Pikrinsäuremoleküle zu einem Bimolekül zusammenlagern. Die Bimoleküle bilden dann ein rhombisches Molekülgitter. Wenn sich in analoger Weise zwei Styphninsäuremoleküle zusammenlagern, bleibt je eine Hydroxylgruppe frei, wodurch die Anlagerung weiterer Moleküle in gleicher Weise ermöglicht wird. So kommt es nicht nur zur Bildung der Bausteine C_3, sondern zur Entstehung eines trigonalen Netzgitters, wie es durch Fig. 2 veranschaulicht wird. Für das Zustandekommen des trigonalen Netzgitters sind zwei Hydroxylgruppen ausreichend. Die Einführung einer dritten Hydroxylgruppe in das Molekül ist für den Bauplan des Kristallgitters ohne Einfluss. Tatsächlich ist das Gitter des Trinitrophloroglucins prinzipiell ebenso aufgebaut wie das Gitter des Trinitroresorcins.

Kristallstruktur des Trinitrophloroglucins.

Aus den Röntgendiagrammen geht hervor, dass die Analogie im strukturellen Feinbau von Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin sehr weit gehen muss. Die Hauptidentitätsperioden der beiden Körper unterscheiden sich nur um einige Prozente, die Weissenberg-Diagramme zeigen gleiche Auslöschungen und gleiche Symmetrie der Interferenzen und auch die Intensitätsverhältnisse der Interferenzflecke stimmen fast vollständig überein (Fig. 3 und 4): Die Laue-Diagramme können zur Deckung gebracht werden. Es besteht kaum ein Zweifel, dass beide Gitter der gleichen Raumgruppe angehören.

	J_a	J_b	J_c
Trinitroresorcin	12·7	22·0	10·0
Trinitrophloroglucin . .	13·4	23·6	9·6

Die vollständige Analogie des strukturellen Aufbaues von kristallisiertem Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin, die geringen Unterschiede der Elementarkörperabmessungen und die nahe che-

Fig. 3. Röntgenaufnahme nach WEISSENBERG mit Cu_k-Strahlung. Drehachse [0 0 0 1], Äquator. 2,4,6-Trinitroresorcin. Der Film registriert sämtliche Interferenzen, die im Verlauf der Drehung des Kristalls um 180° auftreten. Der sechszählige Rhythmus tritt klar in Erscheinung. $^1/_2$ der natürlichen Grösse. Durchmesser der Kamera 73 mm.

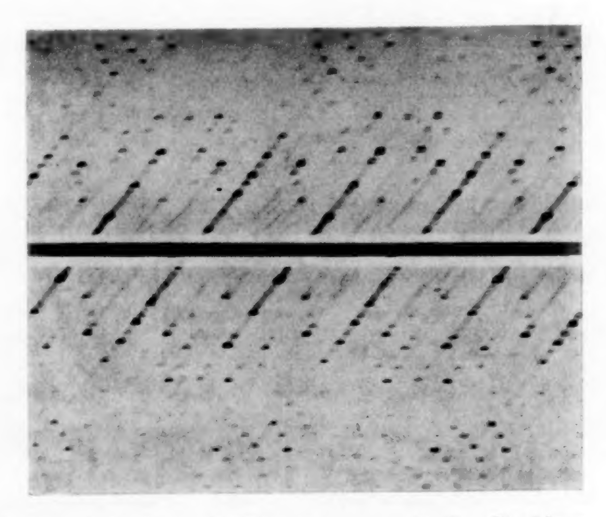


Fig. 4. Röntgenaufnahme nach WEISSENBERG mit Cu_k-Strahlung. Drehachse [0 0 0 1], Äquator. 2,4,6-Trinitrophloroglucin.

mische Verwandtschaft der beiden Stoffe veranlassten uns, ein Zustandsdiagramm des binären Systems der beiden Körper nach der Auftau-Schmelzpunktsmethode von RHEINBOLDT aufzunehmen (Fig. 5). Das Diagramm weist ein scharfes Eutektikum auf. Die Bildung einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen ist ausgeschlossen. Ob eine ge-

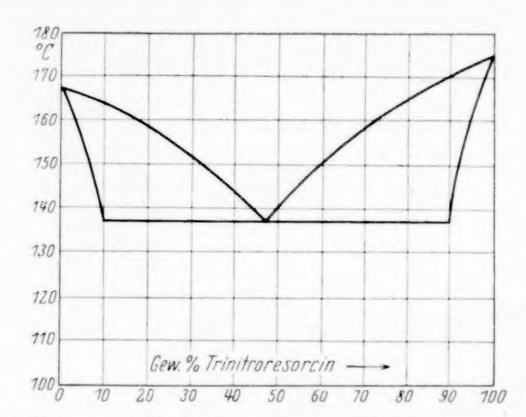


Fig. 5. Zustandsdiagramm des binären Systems Trinitroresorcin—Trinitrophloroglucin. Obere Kurve: Schmelzpunktskurve. Untere Kurve: Auftaupunktskurve.

ringe gegenseitige Löslichkeit im kristallisierten Zustand vorhanden ist, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen. Wir werden darüber später noch berichten.

Experimenteller Teil.

Styphninsäure.

Styphninsäure schmilzt bei 175°. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode zu 1·77 bestimmt. Die kristallographischen Angaben wurden bereits im theoretischen Teil gemacht.

Schichtliniendiagramme nach POLANYI.

[11$\bar{2}$0] als Drehachse
Durchmesser der Kamera 73 mm

n	2e	μ	J_a
1	9	7°	12·6
2	18	13° 50′	12·8
3	28·5	21° 15′	12·7

Mittelwert $J_a = 12·7$

[10$\bar{1}$0] als Drehachse.
Durchmesser der Kamera 73 mm.

n	2e	μ	J_b
1	5·1	4°	22·0
2	10·3	8° 2′	22·0
3	15·6	12° 5′	22·0

Mittelwert $J_b = 22·0$

[0 0 0 1] als Drehachse. Durchmesser der Kamera 114·8 mm.

n	2e	μ	J_c
1	18	8° 54′	10·0
2	37	17° 50′	10·1
3	59	27° 15′	10·1
			Mittelwert $J_c = 10{\cdot}06$

Indizierung der Weissenberg-Diagramme nach der quadratischen Form für das hexagonale Translationsgitter.

Die spezielle quadratische Form lautet:

$$\sin^2\vartheta = 0{\cdot}0049\,(h^2 + k^2 + hk) + 0{\cdot}0059 \cdot l^2.$$

I. Weissenberg-Diagramm Äquator [0 0 0 1] als Drehachse (Fig. 3).

Abstand mm	sin ϑ gef.	sin ϑ ber.	Indizierung
8·6	0·121	0·118	$1\,1\,\bar{2}\,0$
17·6	0·241	0·242	$2\,2\,\bar{4}\,0$
27·4	0·366	0·363	$3\,3\,\bar{6}\,0$
36·8	0·500	0·485	$4\,4\,\bar{8}\,0$
10·1	0·138	0·140	$2\,0\,\bar{2}\,0$
15·1	0·207	0·210	$3\,0\,\bar{3}\,0$
20·2	0·277	0·280	$4\,0\,\bar{4}\,0$
26·0	0·356	0·350	$5\,0\,\bar{5}\,0$
31·5	0·431	0·420	$6\,0\,\bar{6}\,0$
13·6	0·186	0·186	$1\,2\,\bar{3}\,0$
18·5	0·250	0·253	$1\,3\,\bar{4}\,0$
23·6	0·317	0·320	$1\,4\,\bar{5}\,0$
22·6	0·300	0·305	$2\,3\,\bar{5}\,0$
27·7	0·370	0·370	$2\,4\,\bar{6}\,0$
33·0	0·440	0·437	$2\,5\,\bar{7}\,0$
37·5	0·492	0·490	$3\,5\,\bar{8}\,0$
42·0	0·545	0·540	$4\,5\,\bar{9}\,0$

II. Weissenberg-Diagramm Äquator [1 1 2 0] als Drehachse.

Abstand mm	sin ϑ gef.	sin ϑ ber.	Indizierung
10·1	0·138	0·140	$2\,0\,\bar{2}\,0$
15·1	0·207	0·210	$3\,0\,\bar{3}\,0$
20·2	0·277	0·280	$4\,0\,\bar{4}\,0$
26·0	0·356	0·350	$5\,0\,\bar{5}\,0$
31·5	0·431	0·420	$6\,0\,\bar{6}\,0$
11·0	0·152	0·154	$0\,0\,0\,2$
22·0	0·300	0·308	$0\,0\,0\,4$

II. Weissenberg-Diagramm (Fortsetzung).

Abstand mm	sin ϑ gef.	sin ϑ ber.	Indizierung
34·2	0·452	0·460	0 0 0 6
12·5	0·173	0·168	1 0 $\bar{1}$ 2
15·5	0·200	0·208	2 0 $\bar{2}$ 2
20·0	0·270	0·260	3 0 $\bar{3}$ 2
23·6	0·318	0·320	4 0 $\bar{4}$ 2
35·0	0·463	0·450	6 0 $\bar{6}$ 2
39·7	0·512	0·514	7 0 $\bar{7}$ 2
46·0	0·590	0·582	8 0 $\bar{8}$ 2
25·0	0·340	0·338	2 0 $\bar{2}$ 4
28·0	0·375	0·372	3 0 $\bar{3}$ 4
32·0	0·422	0·415	4 0 $\bar{4}$ 4
41·5	0·532	0·522	6 0 $\bar{6}$ 4
46·0	0·590	0·580	7 0 $\bar{7}$ 4

Auf Grund der vorstehenden Indizierungen konnten folgende systematische Auslöschungsgesetze gefunden werden:

$0\,0\,0\,l$ löscht aus, wenn l ungerade ist,

$h\,0\,\bar{h}\,l$ löscht aus, wenn l ungerade ist.

Die Raumgruppe C_{3v}^3 verlangt die gefundenen Auslöschungen.

Die Symmetrieelemente der Raumgruppe C_{3v}^3 sind:

1. Parallel [0 0 0 1] Trigyren durch 0 0 0, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,0$, $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,0$.
2. Parallel ($\bar{1}$ 2 $\bar{1}$ 0) 1. Paragleitspiegelebene (mit der Gleitkomponente $\frac{c}{2}$) durch 0 0 0.
   2. Klinogleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente $\frac{a_1}{2}\sqrt{3} + \frac{c}{2}$) durch $\frac{1}{2}\,0\,0$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$.
3. Parallel (1 $\bar{1}$ 2 0) 1. Paragleitspiegelebene (mit der Gleitkomponente $\frac{c}{2}$) durch 0 0 0.
   2. Klinogleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente $\frac{a_2}{2}\sqrt{3} + \frac{c}{2}$) durch $\frac{1}{2}\,0\,0$, $0\,\frac{1}{2}\,0$.
4. Parallel (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) 1. Paragleitspiegelebene (mit der Gleitkomponente $\frac{c}{2}$) durch 0 0 0.
   2. Klinogleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente $\frac{a_3}{2}\sqrt{3} + \frac{c}{2}$) durch $0\,\frac{1}{2}\,0$, $\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$.

Ausser den Drehdiagrammen und WEISSENBERG-Aufnahmen wurde eine LAUE-Aufnahme Fig. 1 parallel zur hexagonalen Achse angefertigt. Es wurde eine Wolframröhre benutzt. Die Belichtung betrug bei 7 Milliamp. und 70 Kilovolt 3 Stunden. Die Entfernung Kristall—Platte beträgt 30 mm.

Trinitrophloroglucin.

Die Darstellung dieses Körpers geschah nach der von BENEDICT[1]) angegebenen Weise (Phloroglucin wird in erster Stufe zu Trinitrosophloroglucin nitriert. Dieser Körper wird mit Nitriersäure behandelt). Die nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung zurückbleibenden gelben Kristalle wurden aus Äthylacetat umkristallisiert. Gelbe sechs- und zwölfseitige tafel- und säulenförmige Kristalle. Der Schmelzpunkt beträgt 168° unter gleichzeitiger Zersetzung der Substanz. Ein Sublimieren vor dem Schmelzpunkt wurde nicht beobachtet. Das spez. Gewicht wurde nach der Schwebemethode zu 1·78 bestimmt.

An den gezüchteten Kristallen konnten die in der Literatur[2]) gemachten Angaben bestätigt werden.

Die Prüfung auf Piezoelektrizität verlief negativ.

Die röntgenographische Strukturuntersuchung geschah in analoger Weise wie bei der Styphninsäure.

Die Schichtlinienaufnahmen nach POLANYI zur Bestimmung der Elementarkörperabmessungen um $[0\,0\,0\,1]$, $[1\,1\,\bar{2}\,0]$ und $[1\,0\,\bar{1}\,0]$ als Drehachsen ergaben folgende Werte:

$$J_a = 13{\cdot}4\ \text{Å},\ J_b = 23{\cdot}2\ \text{Å},\ J_c = 9{\cdot}6\ \text{Å}.$$

Es ist wieder $J_b = J_a\sqrt{3}$. Das röntgenographische Achsenverhältnis ist $a:c = 1:0{\cdot}715$. Für die Anzahl der Formelgewichte $C_6H_3O_9N_3$ in der hexagonalen Elementarzelle ergibt sich

$$n = \frac{\sqrt{3}\cdot 13{\cdot}4^2\cdot 9{\cdot}6\cdot 1{\cdot}78}{2\cdot 261\cdot 1{\cdot}65} = 6{\cdot}1 \sim 6.$$

Die Diagramme nach WEISSENBERG stehen in vollständiger Analogie zu den entsprechenden der Styphninsäure.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung der Kristallstrukturen von Trinitroresorcin und Trinitrophloroglucin, die beide dem trigonalen System angehören, ergab vollständige Übereinstimmung der beiden Körper in bezug auf

[1]) BENEDICT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1375. 1878. [2]) DITSCHEINER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1377. 1878.

systematische Auslöschungen, Intensitätsverhältnis der Röntgeninterferenzen und Symmetrie der LAUE-Bilder. Die Elementarkörperabmessungen sind kommensurabel. Als Gitterbausteine fungieren Trimoleküle C_3. Trotz der weitgehenden Ähnlichkeit der Kristallstrukturen beider Stoffe bilden sie keine lückenlose Reihe von Mischkristallen, das Zustandsdiagramm weist nur ein Eutektikum auf.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir unseren herzlichsten Dank aus für die Beschaffung von Röhrenmaterial und die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (K. SCHNEIDER). Herrn Prof. v. ANTROPOFF danken wir für die Überlassung der Arbeitsmöglichkeit in seiner Abteilung.

Der Mechanismus der Oxydation von Acetaldehyd und von Kohlenwasserstoffen.

Von

Max Bodenstein.

(Eingegangen am 10. 2. 31.)

Ein kürzlich gegebenes Schema für die Reaktionsketten bei den im Titel genannten Oxydationen findet durch eine Untersuchung von Spence und Kistiakowsky über die Oxydation von Acetylen ausserordentlich bestimmte Bestätigung und führt, mit den von Bonhoeffer und Haber nachgewiesenen Atom- und Radikalketten kombiniert, zur Deutung einiger am Explosionsmotor beobachteten Erscheinungen.

In der Preussischen Akademie der Wissenschaften habe ich kürzlich berichtet[1]) über eine Reihe von Messungen, welche die Herren von der Hellen, Paetsch, Titschack und Lange auf meine Veranlassung gemacht hatten über die allmähliche Oxydation von gasförmigem Acetaldehyd durch Sauerstoff. Die Versuche wurden bei etwa $^1/_{10}$ Atm. Druck und bei Temperaturen von 55° bis 90° C ausgeführt mit dem Ziele, den Mechanismus des Vorgangs aufzuklären, der inzwischen — unsere Arbeiten wurden schon 1919 begonnen — für die Theorie der negativen Katalyse durch die Arbeiten von Christiansen[2]) und Bäckström[3]) erhebliche Bedeutung gewonnen hat. Ihr Ergebnis war, dass die Umsetzung zunächst nicht, wie wir erwartet hatten, zu Essigsäure führt, sondern zu Essigpersäure CH_3CO_3H, die erst in späteren Stadien der Reaktion in unregelmässiger Weise, gelegentlich auch gar nicht, sich mit Aldehyd umsetzt oder sich zersetzt. Trotz der in diesen Nebenreaktionen liegenden Störungen, welche die letzten Stadien der Umsetzung betreffen, und trotzdem auch der Anfang oft durch ein unregelmässiges Induktionsstadium gestört wurde, das zweifellos von Spuren hemmender und verbraucht werdender Verunreinigungen herrührte, gelang es mit hinreichender Genauigkeit durch eine verhältnismässig einfache Gleichung die Geschwindigkeit des Vorgangs zu beschreiben und für den ihr zugrunde liegenden Mechanismus eine recht bestimmte Deutung zu finden.

---

[1]) Ber. Berl. Akad. **1931**. 73. [2]) Christiansen, J. physical Chem. **28**. 145. 1924. [3]) Bäckström, J. Am. chem. Soc. **49**, 1460. 1927. Medd. Vetenskapsakad. Nobelinst. **6**, Nr. 13. 1927.

Die Geschwindigkeit war sehr ungewöhnlich. Von einem grossen Aldehydüberschuss wurde der Sauerstoff mit fast konstanter Geschwindigkeit verbraucht, bis er praktisch ganz zu Ende war; Vermehrung der Aldehydkonzentration setzte die Geschwindigkeit stark hinauf, Vermehrung der des Sauerstoffs sie deutlich herunter, und das Beobachtungsmaterial fand eine befriedigende Wiedergabe durch die Gleichung

$$\frac{d[P]}{dt} = k \cdot \frac{[A]^2}{[O_2] + 150},$$

wo $[P]$, $[A]$ und $[O_2]$ die Konzentration von Persäure, Aldehyd und Sauerstoff bedeuten, und zwar bei den Versuchstemperaturen gemessen in Millimetern Bromnaphthalin.

Eine Deutung fand diese Gleichung durch folgende Vorstellung: Die Reaktionskette beginnt mit dem Übergang einer Aldehydmolekel in einen aktivierten Zustand. Die aktivierte Aldehydmolekel reagiert in allen Fällen — ohne dass spontane Desaktivierung daneben bemerkbar wäre — mit Sauerstoff unter Bildung eines instabilen Peroxyds. Das zerfällt in den meisten Fällen wieder in Sauerstoff und aktivierten Aldehyd, es kann zur stabilen Persäure werden durch Übertragung seiner Energie auf Aldehyd, auf Sauerstoff oder durch spontane Desaktivierung. Von diesen drei Vorgängen setzt der erste die Kette fort, die beiden anderen brechen sie ab, und da die Ketten nach den Beobachtungen von Bäckström an flüssigen Aldehyden lang sind und hier sicherlich nicht kürzer, so ist der erste dieser drei Vorgänge erheblich bevorzugt. Die Reaktionsfolge ist daher:

1. $A = A'$,
2. $A' + O_2 = P'$,
3. $P' = A' + O_2$,
4. $P' + A = P + A'$,
5. $P' + O_2 = P + O_2$,
6. $P' = P$.

Die Folge führt zu einer Gleichung:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A] \cdot \frac{k_4[A]}{k_5[O_2] + k_6}.$$

Sie stimmt mit den Beobachtungen überein, wenn $\frac{k_6}{k_5}$ (für Millimeter Bromnaphthalin) $= 150$ gesetzt wird, und sie erlaubt die Wirkung des negativen Katalysators unterzubringen in einer Reaktion:

4'. $P' + K = P + K'$,

was vollkommen im Sinne der Theorie von CHRISTIANSEN und der Versuche von BÄCKSTRÖM liegt.

Einige Besonderheiten dieses Schemas — Fehlen spontaner Desaktivierung von A', Rückbildung von A' (anstatt A) in 3 — führten im Verein mit Beziehungen zwischen dem sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der Reaktion und der beobachteten absoluten Geschwindigkeit des Umsatzes zu der Vorstellung, dass diese sehr selten entstehende und sehr stabile Energie des aktivierten Aldehyds nicht wohl etwas anderes sein kann, als die einer chemisch anderen Form desselben. Für diese kam der Vinylalkohol nicht in Frage, dagegen — nach einem Vorschlag des Herrn Kollegen ERNST BERGMANN — ein Aldehyd mit „aufgerichteter" Doppelbindung $C=O$. Damit erhält das Schema folgende Gestalt:

1. $CH_3C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} = CH_3C\begin{matrix}\diagup O-\\ \diagdown H\end{matrix}$

2. $CH_3C\begin{matrix}\diagup O-\\ \diagdown H\end{matrix} + O_2 = CH_3CH\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}O$

4.[1] $\underset{\text{I}}{CH_3CH\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}O} + \underset{\text{II}}{CH_3C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}} = \underset{\text{III}}{CH_3C\begin{matrix}\diagup O-\\ \diagdown H\end{matrix}} + \underset{\text{IV}}{CH_3C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown O-OH\end{matrix}}$

wobei die Molekel I zu III wird und II zu IV.

5. $\underset{\text{I}}{CH_3CH\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}O} + \underset{\text{II}}{O_2} = \underset{\text{III}}{CH_3C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown O-OH\end{matrix}} + \underset{\text{IV}}{O_2},$

wobei die O_2-Molekel II in I eintritt und als IV die von I erscheint:

6.[2] $CH_3CH\begin{matrix}\diagup O\diagdown\\ \diagdown O\diagup\end{matrix}O = CH_3C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown O-OH.\end{matrix}$

---

[1]) Die Reaktion 3 ist natürlich die Umkehrung von 2, daher nicht angeschrieben.

[2]) Es ist vielleicht richtiger, statt dieser Reaktion — die eine Stabilisierung der durch Addition gebildeten P'-Molekel ohne Energieübertragung an eine fremde Molekel verlangen würde — einen Zerfall von P' anzunehmen, etwa nach $CH_3CO_3H = CH_4 + CO + O_2$. In den Versuchen kommt das nicht zur Geltung, weil die Reaktion 6 (und 5) ganz hinter 4 zurücktritt.

Die Formalbilder der Zwischenstoffe können natürlich auch etwas andere sein. Aber die Folge der Reaktionen ist sicher zutreffend, und sie wird gestützt dadurch, dass einige in letzter Zeit gemessene Oxydationsvorgänge sich ganz zwanglos durch analoge Schemata deuten liessen. Diese waren die langsame Verbrennung von Acetylen[1], die von Äthylen[2]) und die von Benzol, Methan, Methylalkohol und Formaldehyd[3]). Die hierüber mitgeteilten Versuchsdaten gehen allerdings über den Rahmen orientierender Messungen kaum hinaus, insbesondere angesichts der Tatsache, dass die Oxydation bei den meisten dieser Stoffe nicht zu einheitlichen Produkten führt. Aber soweit die Beobachtungen reichen, stimmten sie vortrefflich zu dem dargelegten Schema, an dem nur beim Ersatz von Aldehyd durch die anderen Brennstoffe hier und da kleine, aus dem Wesen der Reaktionen verständliche Modifikationen anzubringen waren.

Ich kam daher zu dem Schluss, dass derartige Schemata allgemein geeignet sein müssten, die allmähliche Verbrennung von Kohlenwasserstoffen zu beschreiben. Unmittelbar nach Fertigstellung des Manuskripts der erwähnten Publikation erhielt ich nun Kenntnis von einer im Dezemberheft des Journal of the American Chemical Society erschienenen Abhandlung von Spence und Kistiakowsky[4]), welche über ausgiebige Messungen der Oxydation von Acetylen berichtet. Die hier gebrachten Daten geben nun eine so ausgezeichnete Bestätigung für die Berechtigung der Übertragung der geschilderten Deutung auf diesen Vorgang, dass die Angelegenheit mir wert scheint, in einer eigenen kurzen Abhandlung dargelegt zu werden.

Schon Lenher und Kistiakowsky hatten unter den Produkten der Reaktion Glyoxal, Ameisensäure und Formaldehyd festgestellt, neben Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohlendioxyd, die zwanglos als Zersetzungsprodukte der erstgenannten aufzufassen sind. Offensichtlich in der Absicht, diese zersetzlichen Stoffe möglichst weitgehend zu gewinnen, haben Spence und Kistiakowsky ihre Versuche so geführt, dass eine grössere Gasmasse durch ein Pumpensystem umgetrieben wurde in der Weise, dass jeweils nur ein bescheidener Teil des Ganzen für Zeiten von etwa 1 Minute in dem auf 300° erhitzten Reaktionsgefäss sich aufhielt und unmittelbar danach durch Aus-

[1]) Kistiakowsky und Lenher, J. Am. chem. Soc. **52**, 3785. 1930.
[2]) Thompson und Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) **125**, 277. 1929.
[3]) Fort und Hinshelwood, Pr. Roy. Soc. (A) **127**, 218. 1930. **129**, 284. 1930.
[4]) Spence und Kistiakowsky, J. Am. chem. Soc. **52**, 4837. 1930.

frieren bei $-78°$ von jenen kondensierbaren Stoffen befreit wurde. Analytische Bestimmung der letzteren sowie eine Gasanalyse ergab dann das Verhältnis der entstandenen Produkte, während die beim Verlauf der Messung eintretende Druckabnahme als Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit diente.

Diese Versuche sind nun insofern viel aufschlussreicher als die unserigen am Acetaldehyd, als hier die Produkte der Reaktionen 4, 5 und 6 in kommensurablen Mengen auftreten und dabei verschieden sind. Sind daher ihre Mengen in ihrem gegenseitigen Verhältnis festgestellt, so sind es damit die Grössen k_4, k_5 und k_6 ebenfalls. Während ich beim Acetaldehyd, wo alle drei Reaktionen dasselbe Produkt, die Persäure, lieferten, Freiheit hatte, anzunehmen, ob dies bevorzugt nach der einen oder der anderen Reaktion sich gebildet hatte — bevorzugt nach 4, $\frac{k_6}{k_5} = 150$ — fällt diese Freiheit hier weg. Wenn daher das Schema jetzt die Versuchsergebnisse beschreibt, so geschieht das ohne alle Zusatzannahmen, und eine auch hier vorhandene Übereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung besitzt die denkbar grösste Beweiskraft für die Berechtigung der durch das Schema wiedergegebenen Vorstellung.

Diese Übereinstimmung ist bis auf zwei unter extremen Bedingungen auftretende durchaus verständliche Abweichungen tatsächlich vorhanden. Das Schema hat für die Acetylenverbrennung folgende Gestalt:

$$1.\quad HC{\equiv}CH = HC{=}CH$$

$$2.\quad HC{=}CH + O_2 = \begin{matrix} HC{=}CH \\ |\quad\;\; | \\ O{-}O \end{matrix}$$

$$3.\quad \begin{matrix} HC{=}CH \\ |\quad\;\; | \\ O{-}O \end{matrix} = HC{=}CH + O_2$$

$$4.\quad \begin{matrix} HC{=}CH \\ |\quad\;\; | \\ O{-}O \end{matrix} + HC{\equiv}CH = HC{=}CH + \begin{matrix} HC{-}CH \\ \|\quad\;\; \| \\ O\quad\;\; O \end{matrix}$$

$$5.\quad \begin{matrix} HC{=}CH \\ |\quad\;\; | \\ O{-}O \end{matrix} + O_2 = HCOOH + CO_2$$

$$6.\quad \begin{matrix} HC{=}CH \\ |\quad\;\; | \\ O{-}O \end{matrix} = HCHO + CO$$

Die Reaktionen 4, 5 und 6 führen daher zu Glyoxal, Ameisensäure und Formaldehyd. Alle drei finden sich in der Analyse der Reaktionsprodukte, daneben aber auch Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserstoff, ihre Zersetzungs- bzw. Nebenprodukte. Eine von den Autoren mitgeteilte Analyse ergab von einem Gas von 360 mm C_2H_4 und 129 mm O_2, das 1 Stunde lang bei einer Temperatur des Heizraumes von 320° behandelt war:

Grammatome	C	als	$C_2H_2O_2$	0·783
,,	C	,,	$HCOOH$	0·376
,,	C	,,	$HCHO$	0·545
,,	C	,,	CO_2	0·182
,,	C	,,	CO	2·798
,,	C	,,	C_2H_2	19·180

Das Kohlendioxyd kann nur neben der Ameisensäure nach 5 gebildet sein, als Quelle für Kohlenoxyd kommen an sich in gleichem Masse Glyoxal und Formaldehyd in Frage. Letzteres wird aber unter den Bedingungen des Versuchs noch nicht merklich zersetzt, man wird also das Kohlenoxyd dem Glyoxal zuschlagen müssen (ausser dem, das nach 6 neben Formaldehyd gebildet ist), wie das Kohlendioxyd der Ameisensäure. Dann haben reagiert:

Nach Gleichung	4:	3·036	Grammatome	C
,, ,,	5:	0·558	,,	C
,, ,,	6:	1·090	,,	C

Es verhält sich daher

$$k_4\,[C_2H_2] : k_5\,[O_2] : k_6 = 3{\cdot}036 : 0{\cdot}558 : 1{\cdot}090$$

und daher mit $[C_2H_2] = 360$, $[O_2] = 129$ in runden Zahlen

$$k_4 : k_5 : k_6 = 2 : 1 : 250.$$

Das Verhältnis der drei Reaktionsprodukte müsste natürlich von den Konzentrationen der Reaktionspartner abhängen. Das tat es nicht in erkennbarem Masse, „wahrscheinlich wegen der Ungenauigkeit der Bestimmungen". Hierin liegt also eine gewisse Unsicherheit; eine weitere liegt darin, dass die in diesem Versuch beobachtete Druckabnahme erheblich grösser ist als die, welche sich aus der Menge und Art der Reaktionsprodukte ergibt, kurz, eine ganz exakte Verteilung der umgesetzten Menge auf die Reaktionen ist nicht möglich. Aber ziemlich nahe muss das abgeleitete Verhältnis der Wahrheit entsprechen.

Es ist daher hier durchaus nicht wie bei unseren Messungen am Aldehyd die Reaktion 4 irgend erheblich bevorzugt; wir dürfen daher nicht mit irgendwelchen Vernachlässigungen rechnen. Dann ergibt das Schema:

$$-\frac{d[C_2H_2]}{dt} = \frac{k_1[C_2H_2]\cdot(k_4[C_2H_2]+k_5[O_2]+k_6)}{k_5[O_2]+k_6}$$

oder, wenn wir die oben gefundene Beziehung $k_4:k_5:k_6$ benutzen,

$$-\frac{d[C_2H_2]}{dt} = k_1\cdot\frac{[C_2H_2]\cdot(2[C_2H_2]+[O_2]+250)}{[O_2]+250}.$$

Die folgende Tabelle gibt unter k_0 die nach dieser Gleichung berechneten Werte von k_1 aus allen Messungen von SPENCE und KISTIAKOWSKY, wobei die mit nahe gleichen Anfangskonzentrationen von Acetylen ausgeführten Messungen zusammengefasst sind und innerhalb jeder der so entstandenen Gruppen Doppelversuche mit gleichen Sauerstoffkonzentrationen nur einmal berechnet sind. Als Konzentrationen sind durchweg die genommen, die sich nach 1 Minute Versuchsdauer ergeben.

Tabelle 1.

$[O_2]$	$\frac{dx}{dt}$	$10^4 k_0$	$10^4 k_1$	$[O_2]$	$\frac{dx}{dt}$	$10^4 k_0$	$10^4 k_1$
$[C_2H_2]\sim 65$				$[C_2H_2]\sim 260$			
21	0·06	5	7	1·1	0·05	—	—
46	0·11	9	11	8·5	0·60	7	17
75	0·10	9	8	19	0·78	10	15
88	0·07	6	7	27	1·00	14	17
174	0·05	5	5	90	1·08	16	18
$[C_2H_2]\sim 173$				175	1·16	20	21
						Mittel:	18
8·5	0·48	12	(27)	$[C_2H_2]\sim 345$			
18	0·50	13	19				
27	0·54	14	18	9·5	0·66	5	(11)
44	0·64	17	20	17	1·34	8	17
70	0·64	18	19[1]	27	1·28	11	14
87	0·68	20	21	45	1·72	15	18
192	0·56	19	23	73	1·80	17	19
264	0·53	19	19	87	2·00	20	21
304	0·48	17	18	129	2·04	21	22
349	0·42	15	16	131	1·86	20	23
		Mittel[2]:	19			Mittel[2]:	19

[1]) Der gleiche Versuch mit Zusatz von 275 mm N_2 gibt $10^4 k_1 = 17$. [2]) Die weit herausfallenden ersten Werte sind bei der Mittelbildung nicht berücksichtigt.

Die Tabelle zeigt, dass dies k_0 tatsächlich konstant ist, solange weder die Konzentration von Sauerstoff noch die von Acetylen kleiner als etwa 100 mm ist. Diese beiden Abweichungen haben verschiedene Gründe. Der der ersteren liegt im Wesen der Reaktion, der der zweiten in der Besonderheit der benutzten Versuchsordnung. Die erste ist verschwunden in den unter k_1 angegebenen Konstanten. Diese ergeben sich, wenn man ansetzt, dass hier nicht, wie bei Acetaldehyd, wirklich jede aktivierte Acetylenmolekel mit Sauerstoff reagiert, sondern dass ein sehr kleiner Bruchteil derselben spontan in den normalen Zustand zurückkehrt. Wir müssen daher noch eine Reaktion einführen:

$$1' \quad A' = A, \quad HC{=}CH = HC{\equiv}CH,$$

und mit dieser liefert dann das Schema

$$-\frac{d[C_2H_2]}{dt} = \frac{k_1[C_2H_2]\cdot k_2[O_2]\cdot(k_4[C_2H_2]+k_5[O_2]+k_6)}{(k_2[O_2]+k_1')\cdot(k_5[O_2]+k_6)+k_1'\cdot k_3}$$

oder
$$-\frac{d[C_2H_2]}{dt} = k_1\cdot\frac{[C_2H_2]\cdot[O_2]\cdot(2[C_2H_2]+[O_2]+250)}{\left([O_2]+\frac{k_1'}{k_2}\right)([O_2]+250)+\frac{k_1'\cdot k_3}{k_2\cdot k_5}}.$$

Diese Gleichung gibt, wenn im Nenner $\frac{k_1'}{k_2}$ neben $[O_2]$ vernachlässigt und $\frac{k_1'\cdot k_3}{k_2\cdot k_5}=2000$ gesetzt wird, die in der Tabelle unter k_1 verzeichneten Konstanten, die in der Tat vortrefflich konstant sind, ausser in der ersten Versuchsgruppe mit $[C_2H_2] \sim 65$. Auf diese Abweichung will ich gleich zurückkommen. Zunächst möchte ich zeigen, dass die beiden eben gemachten Annahmen in Wahrheit nur eine sind, die darin besteht, dass ein sehr kleiner Bruchteil der aktivierten Acetylenmolekeln ohne Reaktion mit Sauerstoff desaktiviert wird.

In der Gleichung ist k_3 die Konstante der Reaktion

$$\begin{array}{c} HC{=}CH = HC{=}CH + O_2. \\ | \quad\;\; | \qquad\quad | \quad\;\; | \\ O{-}O \end{array}$$

Die ist viel grösser als k_5, die weitaus meisten Molekeln des instabilen Peroxyds zerplatzen, ohne dass sie durch Stoss mit O_2 oder durch die Reaktion 4 oder 6 stabilisiert werden. Nach den für analoge Additionsreaktionen (z. B. $Br + Br = Br_2$) gemachten Erfahrungen ist $k_3 : k_5$ für 1 mm Quecksilber als Konzentrationseinheit $\sim 10^6$.

Wenn nun $\frac{k_1'\cdot k_3}{k_2\cdot k_5}$ den — natürlich durch Probieren gefundenen — Wert von 2000 hat, so ist $k_1' : k_2 = 2\cdot 10^{-3}$. Die spontane Rückkehr

der aktivierten Aldehydmolekeln in den normalen Zustand ist daher neben der Reaktion mit Sauerstoff an sich verschwindend gering; aber weil $\frac{k_3}{k_5}$ so sehr gross ist, d. h. weil weitaus die meisten Molekeln des instabilen Peroxyds wieder unter Rückbildung von aktivierten Aldehydmolekeln zerfallen, oder weil die Ausbeute an Endprodukt bei der Umsetzung der letzteren mit Sauerstoff so sehr klein ist, macht sich diese kleine Konkurrenz zu ihr deutlich bemerkbar.

Es bleibt nun noch zu erörtern, warum die Messungen bei $[C_2H_2] \sim 65$ mm zu kleine Konstanten geben. Das liegt, wie mir scheint, an der besonderen Art der Versuchsanordnung, bei der das Gasgemisch immer nur für etwa 1 Minute im erhitzten Reaktionsraum sich befindet. Die Verfasser teilen mit, dass bei 174 mm C_2H_2 und 192 mm O_2 die Geschwindigkeit zurückgeht, wenn infolge grösserer Pumpgeschwindigkeit die Erhitzungszeit kleiner wird als etwa 30 Sekunden:

Erhitzungszeit:	50	12	18	37 Sekunden
$\frac{dx}{dt}$:	0·56	0·34	0·44	0·56

Es macht sich daher bei kleineren Verweilzeiten ein Induktionsstadium bemerkbar. Demgemäss sind die Versuche durchweg mit Zeiten von etwa 1 Minute gemacht worden. Aber das Induktionsstadium, das bei diesen Versuchen erst von etwa 30 Sekunden Verweilzeit ab stört, wird sicherlich bei geringerer Geschwindigkeit der Hauptreaktion sich über längere Zeiten hin auswirken, und wenn daher bei $[C_2H_2] \sim 65$ mm die Umsetzgeschwindigkeiten fünf- und zehnmal kleiner sind als bei den übrigen Messungen, so ist die ganze Erhitzungszeit durch das Induktionsstadium gestört und das um so mehr, je mehr zunehmende Sauerstoffkonzentration die Geschwindigkeit herabsetzt.

Diese Abweichung bei $[C_2H_2] \sim 65$ mm beruht daher sicherlich auf der hier ungeeigneten Versuchsanordnung und hat mit dem Wesen der Umsetzung nichts zu tun. Das wird vielmehr durch die benutzte Reaktionsfolge so befriedigend wiedergegeben, dass es lohnend erscheint, auch die absolute Geschwindigkeit der Reaktion zu diskutieren. Für den Zweck wollen wir die einfachere Gleichung benutzen, welche bei höheren Sauerstoffkonzentrationen den Vorgang beschreibt:

$$-\frac{d[C_2H_2]}{dt} = k_1[C_2H_2] \cdot \frac{2[C_2H_2] + [O_2] + 250}{[O_2] + 250};$$

die allgemeinere ist ja von dieser nicht erheblich verschieden. In ihr ist der Wert des Bruches wenig grösser als Eins, die Kettenlänge beträgt nur wenige Glieder, d. h. die gemessene Geschwindigkeit ist, mit einem Faktor wenig grösser als Eins multipliziert, die der Reaktion 1:

$$HC\equiv CH = \underset{|}{H}\underset{|}{C}=\underset{|}{C}H$$

die einer monomolekularen Reaktion. Die lässt sich bekanntlich darstellen durch $k = B \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$, wo q die Aktivierungswärme ist und der Faktor B nach CHRISTIANSEN und KRAMERS[1]) um 10^{14} liegende Werte aufweist.

Die Aktivierungswärme ist nun bekannt. SPENCE und KISTIAKOWSKY geben für die der Gesamtreaktion, aus dem Temperaturkoeffizienten berechnet, 34700 cal, und da in dem neben $k_1 [C_2H_2]$ stehenden Bruch im Zähler und Nenner gleichartige, teilweise sogar identische Reaktionen stehen, deren absolute Geschwindigkeit nahezu die gleiche ist, so ist deren Aktivierungswärme gleich, und die gemessene Aktivierungswärme ist die der Reaktion 1, der Bildung von

$$\underset{|}{H}\underset{|}{C}=\underset{|}{C}H.$$

Deren Konstante ist als Mittel der Tabelle 1 etwa $19 \cdot 10^{-4}$. Aber sie ist aus zwei Gründen umzurechnen. Sie gilt für Minuten statt für Sekunden, und sie gilt für die gesamte Gasmasse (von 674 cm³), während infolge der besonderen Versuchsanordnung nur ein Bruchteil (98 cm³ für Zimmertemperatur gemessen, 49 cm³ auf die Versuchstemperatur umgerechnet) im heissen Reaktionsraum sich befanden. Die wirkliche Konstante ist daher

$$k_1 \cdot \frac{674}{49} \cdot \frac{1}{60} = 10^{-3 \cdot 4}\,\mathrm{sec}^{-1} = \mathfrak{k}_1.$$

Wir erhalten daher

$$\mathfrak{k}_1 = 10^{-3 \cdot 4} = B \cdot e^{-\frac{q}{RT}} = 10^{9 \cdot 4} \cdot 10^{-12 \cdot 8}.$$

Der Faktor B ist kleiner als der mittlere von 10^{14}, aber er liegt doch noch in den anderweit vorkommenden Grenzen.

Eine vollkommene Übereinstimmung findet man, wenn man die Verhältnisse anders betrachtet. Die monomolekulare Reaktion vollzieht sich naturgemäss in zwei Stufen: a) Aufnahme der Aktivierungsenergie seitens der normalen Molekel und b) Umlagerung. Eben war a

[1]) CHRISTIANSEN und KRAMERS, Z. physikal. Ch. 105, 470. 1923.

als schnell angenommen (Gleichgewicht zwischen normalen und aktivierten Molekeln, wobei die Frage, wie diese schnelle Gleichgewichtseinstellung möglich ist, wie üblich offen blieb) und b als langsam. Nehmen wir umgekehrt an, dass b schnell erfolgt, dass jede aktivierte Molekel sich sogleich umlagert, so muss $k_1 [C_2H_2]$ gleich der Geschwindigkeit der Aktivierung sein. Das gibt für die mittlere Acetylenkonzentration von 260 mm $= 10^{-1 \cdot 9}$ Mole/l:

$$10^{-3 \cdot 4} \cdot 10^{-1 \cdot 9} = 10^{-5 \cdot 3} \text{ Mole/l} \cdot \text{sec}$$

werden umgesetzt,

$$\text{Stosszahl} \cdot (\text{Konzentration})^2 \cdot e^{-\frac{q}{RT}} = 10^{11 \cdot 4} \cdot 10^{-3 \cdot 8} \cdot 10^{-12 \cdot 8} = 10^{-5 \cdot 2} \text{ Mole/l} \cdot \text{sec}$$

werden aktiviert. Die Übereinstimmung ist vollkommen. Aber die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion müsste jetzt dem Gesamtdruck proportional sein, und das ist sie nicht, auch wenn man ansetzt, dass das Zurückbleiben von k_0 bei kleinen Sauerstoffdrucken auf geringeren Gesamtdruck und nicht, wie oben geschehen, auf unvollkommene Ausnutzung des $HC = CH$ zurückzuführen wäre. Die Übereinstimmung gerade bei der benutzten Konzentration ist daher als ein Zufall zu betrachten um so mehr als die Berechnung der je Sekunde aktivierten Molekeln ohne Berücksichtigung der inneren Freiheitsgrade ausgeführt wurde, was nach unseren heutigen Kenntnissen sicherlich nicht statthaft ist.

Unsere Umlagerung des Acetylens, welche die Umsetzung einleitet und ihre Geschwindigkeit im wesentlichen bestimmt, hat daher die Charakteristika einer ganz normalen monomolekularen Reaktion.

Die Beobachtungen von Spence und Kistiakowsky fügen sich nach dem Vorstehenden ganz ausserordentlich gut in das Schema, das uns zur Beschreibung der Oxydation des Acetaldehyds gedient hat und auf Grund des bescheidenen damals vorliegenden Versuchsmaterials verallgemeinernd übertragen war auf die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. Natürlich ist solche Verallgemeinerung, wie schon loc. cit. betont wurde, nicht ohne jede Modifikation möglich. Wir mussten hier mit einer bescheidenen Rückbildung der normalen Form des Acetylens neben der Umsetzung mit Sauerstoff rechnen, was beim Acetaldehyd ganz unnötig war, und mit kurzen Ketten, während sie dort sehr lang waren; man wird bestimmt nicht den gleichen Primärvorgang ansetzen können, wenn es sich etwa um Oxydation gesättigter

Kohlenwasserstoffe handelt, bei denen sich keine Doppelbindung „öffnen“ kann, und ähnliche Wandlungen werden immer nötig sein. Aber ich glaube, dass die am Acetaldehyd und jetzt ausgiebig am Acetylen gemachten Erfahrungen für die Deutung analoger Verbrennungen eine vorzügliche Führung abgeben werden, sobald einigermassen vollständiges Versuchsmaterial vorliegt.

Zusatz bei der Korrektur.

Diese Deutung des Mechanismus der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe steht in einem gewissen Widerspruch mit der, die durch Haber und seine Mitarbeiter[1]) entwickelt worden ist. Bei dieser sind die Kettenglieder Atome und Radikale, die durch das Spektroskop mit aller Sicherheit nachgewiesen worden sind, wenn auch die Folge ihrer Umsetzungen noch nicht im einzelnen gedeutet werden konnte. Aber der Widerspruch ist nur scheinbar, in Wahrheit sind die beiden Reaktionsfolgen gleichberechtigte Teile der Verbrennung, sobald diese in der Flamme und in der Explosion lebhaft vor sich geht.

Unsere mit Molekeln operierende Folge ist an sich ein ruhiger Vorgang. Sie könnte, ohne ihren Charakter zu ändern, nur dadurch zur Explosion führen, dass die immer sich steigernde Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit ständig steigert, wie das in der klassischen Theorie der Explosion von van 't Hoff vorgesehen war. Leichter vollzieht sich der Übergang zu kräftiger Explosion, wenn durch Übersteigerung dieser relativ ruhigen Reaktionen einzelne Molekeln weiter abgebaut werden und nun an die Stelle unserer kurzen und unverzweigten Ketten solche treten, die lang sind und bei denen die Gelegenheit zu Verzweigungen vorhanden ist. So wird bei höheren Temperaturen unsere Reaktionsfolge durch die von Haber abgelöst werden.

Diese Zweiteilung des Verbrennungsvorgangs kommt vortrefflich zum Ausdruck in Versuchen, die soeben von J. Lorentzen[2]) mitgeteilt worden sind. Nach ihnen explodieren Gemische von Pentan oder Hexan mit Luft entweder ruhig unter stetigem Anstieg des Druckes oder, bei günstigerer Mischung, in der Weise, dass von einem bestimmten Punkte der bis dahin dem ersten Fall entsprechenden Druck-Zeitkurve an eine sehr gesteigerte Druckvermehrung einsetzt.

[1]) Z. B. Bonhoeffer und Haber, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 263. 1928.
[2]) J. Lorentzen, Z. angew. Ch. **44**, 130. 1931.

die dann mit Vibrationen und mit dem Ton des Klopfens verbunden ist. Zusatz der Klopffeinde Bleitetraäthyl und Eisencarbonyl, die nach Verbrennung als Oxydstaub eingeführt wurden, beeinflusste den ruhigen Druckanstieg nicht: unsere Reaktionen sind gegen Vermehrung der Wand wie gegen kleine Mengen oxydabler negativer Katalysatoren unempfindlich, ersteres weil sie homogene Gasreaktionen sind, letzteres als kurze Ketten, die nur durch grosse Mengen Zusätze beeinflusst werden könnten. Dagegen wurde der plötzliche Druckanstieg und das Klopfen unterdrückt, bei dem lange Ketten und ihre Verzweigung durch energiereiche Glieder kleinen Mengen negativer Katalysatoren wie einem wandreichen Staub Einfluss gewähren[1]).

Diese Zweiteilung des Verbrennungsprozesses gibt nun aber, wie mir scheint, auch einen Schlüssel für die Deutung der Tatsache, dass gesättigte Kohlenwasserstoffe klopfen können, Benzol nicht. Die ruhigen Reaktionen unseres Schemas führen nach der natürlich bei höheren Temperaturen schnell verlaufenden Zersetzung der Endprodukte unserer Gleichungen 4, 5, 6 zu Kohlenoxyd und Wasserstoff. Diese sind die wesentlichen Träger der Radikal- und Atomketten, und von denen ist der Wasserstoff weitaus der reaktionsfähigere. Er ist bei gesättigten Kohlenwasserstoffen reichlich vorhanden, bei Benzol sehr beschränkt, und so ist es plausibel, dass jene klopfen, dieses nicht. Das ist natürlich zunächst eine Vermutung, aber sie wäre durch den Versuch leicht zu prüfen. Ein Gemenge von Benzol und Wasserstoff als Brennstoff müsste zum Klopfen zu bringen sein.

Zusammenfassung.

Eine kürzlich anderweit publizierte Untersuchung über den Mechanismus der Oxydation von gasförmigem Acetaldehyd wird referiert. Das dort bewährte Schema des Vorgangs hatte sich geeignet erwiesen, auch die langsame Verbrennung von Acetylen, Äthylen und einigen anderen Verbindungen zu beschreiben, soweit die dafür vorliegenden Beobachtungen in Betracht kommen, die im wesentlichen orientierender Art waren.

[1]) Übrigens wirkten die Klopffeinde unverbrannt eingeführt gar nicht. Das steht im Gegensatz zu den Beobachtungen von Berl und Winnacker (Z. physikal. Ch. (A) **145**, 161. 1929) und wäre näherer Erörterung wert. Für unsere Betrachtung ist das gleichgültig.

Es wird jetzt angewandt auf eine ausgiebige Untersuchung von Spence und Kistiakowsky über die Oxydation von Acetylen. Diese führt zu drei verschiedenen Reaktionsprodukten, entsprechend drei allgemein für diese Vorgänge angenommenen Reaktionswegen. Durch die mitgeteilte analytische Bestimmung der drei Reaktionsprodukte werden daher die Geschwindigkeitskonstanten dieser drei Parallelreaktionen festgelegt und eine bestimmte Berechnung der Versuche zwangsläufig gefordert. Diese stimmt mit den Beobachtungen überein, ausser in zwei Fällen mit extremen Konzentrationsverhältnissen. In einem von ihnen (kleine Sauerstoffkonzentrationen) wird die Übereinstimmung durch eine im Wesen des Reaktionsschemas liegende Modifikation erzielt, im anderen (kleine Acetylenkonzentration) wird sie auf einen hier störend auftretenden Fehler der Versuchsanordnung zurückgeführt.

Werden die durch das benutzte Schema wiedergegebenen Reaktionen sehr lebhaft, so werden sie abgelöst durch die von Bonhoeffer und Haber nachgewiesenen Atom- und Radikalketten. Diese Zweiteilung der Verbrennungsvorgänge lässt verschiedene am Explosionsmotor beobachtete Erscheinungen verstehen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Optische Untersuchungen am System Aldehyd—Alkohol.

Von

W. Herold und K. L. Wolf.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 1. 31.)

Es wird berichtet über Absorptionsmessungen an Lösungen von aliphatischen Aldehyden in Heptan, Wasser und verschiedenen Alkoholen, die ausgeführt wurden mit dem Ziele, dass sie Aufschluss geben sollten über Natur und Bildungsweise der unstabilen Hydrate und Alkoholate der Aldehyde. Die Ergebnisse sind in der Zusammenfassung am Ende der Arbeit zusammengestellt.

Einleitung.

Für den Mechanismus organischer Reaktionen spielen offensichtlich solche Zwischenprodukte eine besondere Rolle, welche infolge ihrer Instabilität leicht weiter reagieren unter Bildung der endgültigen Reaktionsprodukte. Ein typisches Beispiel für solche instabilen Zwischenprodukte sind die Monoalkoholate und Hydrate der Aldehyde.

Die bisher vorliegenden Untersuchungen über die Einwirkung von Alkohol auf Aldehyd behandeln fast alle die Reaktion unter dem Einfluss von Katalysatoren. Die einzige grössere bekannte Untersuchung an reinen Stoffen ist eine Arbeit von H. L. de Leeuw aus dem Jahre 1911[1]). de Leeuw untersuchte Dichte, Siedepunkt, Schmelzpunkt, Brechungsexponenten, Viscosität und Reaktionswärme von Acetaldehyd—Äthylalkohol-Systemen vom molaren Verhältnis 1:10 bis 10:1. Er fand, dass die von ihm für die verschiedenen Untersuchungsreihen aufgestellten Diagramme in jedem Fall mit Sicherheit auf eine Verbindung aus 1 Mol Aldehyd und 1 Mol Alkohol hinweisen, während das Auftreten einer Verbindung aus 1 Mol Aldehyd und 2 Mol Alkohol nur aus dem Siedepunkts- und Schmelzpunktdiagramm eindeutig gefolgert werden kann und bei den anderen Messungen lediglich angedeutet ist.

Die übrigen neueren Arbeiten können für die vorliegende Untersuchung nur als qualitatives Vergleichsmaterial herangezogen werden, da die als Katalysatoren benutzten Säuren und leichtlöslichen Salze infolge ihres Hydratationsbestrebens das durch die Reaktion gebildete Wasser mehr oder weniger fest binden und deshalb vielleicht nicht

[1]) H. L. de Leeuw, Z. physikal. Ch. **77**, 284. 1911.

lediglich als Katalysatoren angesprochen werden dürfen[1]). Mit Sicherheit scheint sich aus diesen Arbeiten für die neben der *CO*-Gruppe keine stärker polare Gruppe enthaltenden einwertigen aliphatischen Aldehyde das [zunächst auffallende[2])] Resultat zu ergeben, dass das Gleichgewicht der Acetalbildung mit nichtsubstituierten, einwertigen, aliphatischen Alkoholen (und nur solche Systeme behandelt die vorliegende Untersuchung) um so mehr zugunsten des Acetals verschoben ist, je besser die *CO*-Gruppe abgeschirmt ist.

Sowohl die Untersuchungen über Acetalbildung als auch die Arbeiten über Verseifung der Acetale rechnen mit Halbacetal als Zwischenprodukt; solche Monoalkoholate sind aber nicht isolierbar. Bekannt sind lediglich die Monoalkoholate solcher Aldehyde, welche ausser der *CO*-Gruppe noch eine oder mehrere andere polare Gruppen enthalten[3]), und die auch als einzige definierte Hydrate bilden. Bei der Deutung von Reaktionen finden sich aber vor allem in letzter Zeit öfter Beispiele gerade für das Auftreten von nichtisolierbarem Hemiacetal[4]).

Die intermediäre Halbacetalbildung ist also schon durch die Ergebnisse der präparativen organischen Chemie wahrscheinlich gemacht. Ganz offen bleibt indessen die Frage, ob Halbacetale (und Hydrate) echte Valenzverbindungen oder Doppelmoleküle (Dipolanlagerungskomplexe) sind. Diese Frage lässt sich entscheiden durch Messung der

[1]) Die Frage, ob die von ADKINS benutzten Säuren und Salze rein katalytisch oder auch durch Bindung von Wasser die Reaktion beeinflussen, liesse sich entscheiden durch Verwendung stark verschiedener Mengen des Katalysators. Wirkt dieser auch wasserentziehend, so müsste die Gleichgewichtslage mit wachsender Katalysatormenge zugunsten der Acetalbildung verschoben werden. Soweit sich überblicken lässt, hat ADKINS dies nicht untersucht. [2]) Man hat dabei zu bedenken, dass die bessere Abschirmung der Aldehyde einerseits die Acetalbildung erschwert, andererseits aber auch die Zersetzung des einmal gebildeten Acetals. Daran sieht man sofort, dass der Zusammenhang zwischen Abschirmung des Aldehyds und Acetalausbeute komplizierterer Art ist. Die geringere Tendenz der Ketone zur Acetalbildung ist ebenso zu verstehen. Denn, dass der bei den Aldehyden an der *CO*-Gruppe sitzende *H*-Kern bei den Ketonen durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt ist, ist sowohl für die hin- wie für die rücklaufende Reaktion von Bedeutung. [3]) So kann die von MEERWEIN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 999. 1929) untersuchte Bildung von unsymmetrischem Chlormethyläthylacetal aus Diazomethan und alkoholischer Chlorallösung nur durch Annahme des Chloralmonoalkoholats als Zwischenstufe gedeutet werden. [4]) Nach MILAS (J. Am. chem. Soc. **50**, 493. 1928) entstehen bei der Oxydation der Alkohole primär Halbacetale, die ihrerseits weiter oxydiert Ester geben.

Lichtabsorption dieser Substanzen. Ist nämlich die Absorptionskurve der reagierenden polaren Gruppe nach der Umsetzung nur maximal einige 100 cm^{-1} verschoben und die Struktur der Kurve im wesentlichen erhalten, so liegt ein Anlagerungsprodukt vor; absorbiert das Endprodukt der Reaktion in einem ganz anderen Wellenlängenbereich, so haben wir chemische Bindung. Bei den Aldehyden würde durch Halbacetal- bzw. Hydratbildung, falls diese in echter Valenzbindung besteht, die *CO*-Bindung in eine Hydroxyl- und eine Ätherverbindung bzw. in zwei Hydroxylbindungen verwandelt, deren erste Anregungsstufe so weit im kurzwelligen Gebiet liegt, dass sie normalerweise mit den üblichen Ultraviolettspektrographen nur noch schwer erfasst werden kann, während die *CO*-Gruppe in den aliphatischen Ketonen und Aldehyden selektive Absorption bei etwa 34000 bis 35000 cm^{-1} zeigt. Verschwinden dieser *CO*-Absorption würde also das Auftreten neuer Valenzbindungen bedeuten. Die Tatsache, dass dieser Effekt im Falle des Chloralhydrats von S. A. SCHOU[2]) und für verschiedene Chloralmonoalkoholate von G. VOLKERT[3]) nachgewiesen ist[4]), beweist also, dass die Hydrate und Halbacetale des Chlorals echte Valenzverbindungen sind. Für die nichtsubstituierten Aldehyde gilt, wie im folgenden gezeigt wird[5]), dasselbe, nur dass die Bildungswärmen kleiner sind, das Gleichgewicht also mehr zu Ungunsten des Kondensationsprodukts verschoben ist und dieses merklich nur bei Überschuss des einen Reaktionspartners besteht, d. h. in Lösung.

Für Untersuchungen an verdünnten Aldehydlösungen in Alkoholen müssen wir erwarten, dass sich ein Gleichgewicht zwischen Aldehyd und Monoalkoholat, wegen des grossen Alkoholüberschusses vielleicht auch ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden und dem

---

[1]) Für einen Fall eines substituierten Aldehyds hat MEERWEIN (loc. cit.) gezeigt, dass sowohl das Hydrat wie das Alkoholat echte Valenzverbindungen sind. Im Gegensatz dazu hatten PFEIFFER (Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 303) und ARNDT-EISTER-BENDER (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1121. 1928) die Ansicht vertreten, dass Komplexverbindungen vorlägen. Über unsubstituierte Aldehyde war definitiv noch nichts bekannt. [2]) S. A. SCHOU, J. Chim. physique **1929**, 665. [3]) Noch nicht veröffentlichte Messungen mit G. VOLKERT. [4]) Dieser optische Beweis ist einfacher und noch überzeugender als der in einem Fall von MEERWEIN (loc. cit.) erbrachte. [5]) Kurz behandelt wurden diese Fragen bereits früher [K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physikal. Ch. (B) 5, 124. 1929]. Etwa zur gleichen Zeit wies auch SCHOU (loc. cit.) auf den Einfluss der Hydratbildung auf die Absorption der Aldehyde in wässeriger Lösung hin.

Vollacetal einstellt[1]). Ob letzteres zutrifft, lässt sich trotz der wasserbindenden Wirkung der niederen Alkohole auf Grund der bisher veröffentlichten Arbeiten nicht sicher sagen, da das Ergebnis der Arbeiten DE LEEUWS ebensogut eine geringe Acetalkonzentration als auch einen weniger stabilen Assoziationskomplex aus 1 Mol Halbacetal und 1 Mol Alkohol bedeuten kann, und die Arbeiten mit Katalysator keine Aussage gestatten, da selbst wenn es sich um echte Katalysatoren handelt, die Reaktion ohne diese unendlich langsam verlaufen kann[2]). Ausserdem ist in diesen Arbeiten nach den bekannten Titrationsmethoden lediglich die Menge des gebildeten Acetals bestimmt. Es fehlt eine Methode, welche gestattet festzustellen, wie sich der nicht in das Acetal umgewandelte Teil auf Aldehyd, Hydrat und Halbacetal verteilt. Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, wie durch Absorptionsmessungen der jeweils vorhandene Aldehyd bestimmt, also durch Kombination mit einer geeigneten Titration eventuell auch das Mengenverhältnis von Aldehyd zu Acetal zu (Hydrat + Monoalkoholat) festgestellt werden kann.

Art der Messung.

Ein Vergleich der Absorptionsmessungen an Ketonen, Säuren und Aldehyden (letztere in Heptan) zeigt, dass die der ersten Anregungsstufe zukommende selektive Absorption der CO-Gruppe in einem engbegrenzten Wellenlängenbereich liegt und von charakteristischer Höhe ist, von einer Änderung der Struktur des Kohlenwasserstoffrestes also nur wenig beeinflusst wird. Im Molekül stark benachbarte polare Gruppen oder Doppelbindungen bewirken etwas grössere Veränderung. Auch die Solvatation in Lösungsmitteln mit verschiedenen Dielektrizitätskonstanten bzw. Dipolmomenten hat nur geringen Einfluss ($\Delta\nu =$ einige 100 cm^{-1}, $\Delta \log k = 0{\cdot}15$)[3]).

[1]) In der präparativen Chemie wird meist angenommen, dass Acetalbildung bei Abwesenheit von Katalysatoren nicht möglich ist. Diese Ansicht gründet sich jedoch nicht auf Untersuchungen so verdünnter Lösungen, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden. Es wäre immerhin denkbar, dass ein Gleichgewicht besteht, das so stark zuungunsten der Acetalbildung liegt, dass merkliche Mengen Acetal erst bei grossem Überschuss an Alkohol entstehen, dessen Konzentration mit der zweiten Potenz in das Massenwirkungsgesetz eingeht. [2]) Das wäre eine gehemmte Reaktion, d. h. zur Bildung des Endprodukts ist eine Aktivierung erforderlich, die bei Verwendung von einem Katalysator mehr in den Energiebereich der Reaktionstemperatur verschoben wird, weil etwa der Katalysator eine Deformation der reagierenden Gruppen bewirkt. [3]) Siehe K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1928. K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 124. 1929.

Ein so schwacher Einfluss der Lösungsmittel wird aber nur beobachtet, wenn Solvens und gelöster Stoff nicht miteinander reagieren. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn solche Reaktionen wie bei den alkoholischen Aldehydlösungen möglich sind. Dann ist folgendes zu erwarten: Zunächst wird der Aldehyd solvatisiert, wodurch eine Violettverschiebung und Erhöhung der Kurve[1]) gegenüber der Absorption in Heptan bewirkt wird. Diese solvatisierten Moleküle bilden weiter Aldehydmonoalkoholat und eventuell Acetal, deren Hydroxyl- und Äthersauerstoff soweit im kurzwelligen Gebiet des Spektrums absorbiert[2]), dass keine Überlagerung mit der Absorptionskurve der CO-Gruppe eintritt. Die Zahl der im Absorptionsgebiet der CO-Gruppe absorbierenden Resonatoren nimmt also infolge dieser Reaktion ab, d. h. der Extinktionskoeffizient ε wird geringer. Bestimmt man den molaren Extinktionskoeffizienten k unter Zugrundelegung des LAMBERT-BEERschen Gesetzes[3]) zu

$$k = \frac{\varepsilon}{c} = \frac{\log \frac{J_0}{J}}{c \cdot d},$$

so gewinnt man durch Messung der ε-Werte zu verschiedenen Zeiten die Möglichkeit einer Konzentrationsbestimmung des noch vorhandenen Aldehyds. Es lässt sich nämlich k, falls die Konzentration sich mit der Zeit ändert, durch Messung zur Zeit Null bestimmen nach der Gleichung:

$$k = \frac{\varepsilon_0}{c_0}.$$

[1]) Siehe Anmerkung 3, S. 168.

[2]) Absorptionsmessungen an Hydraten, Acetalen und Chloralmonoalkoholaten, die dies zeigen, liegen vor bzw. wurden besonders ausgeführt. Messungen an Chloralhydrat und -alkoholat stammen von SCHOU (loc. cit.) und VOLKERT (loc. cit.). Absorptionsmessungen an Acetalen wurden im Rahmen dieser Arbeit ausgeführt und ergaben keine Absorption bis 2200 Å und $\log k = -2$.

[3]) ε ist definiert durch $\varepsilon = \frac{\log \frac{J_0}{J}}{d}$. Es bedeuten: J_0 die Intensität des einfallenden, J die des in derselben Richtung ausfallenden Lichtes, d die Dicke der absorbierenden Schicht in Zentimetern und c die Konzentration in Mol pro Liter, und zwar c_0 die eingewogene Konzentration, also die Anfangskonzentration und c_t die Konzentration zur Zeit t nach Ansetzen der Lösung. ε_t ist der Extinktionskoeffizient zur Zeit t. Die Untersuchung erstreckt sich fast nur auf verdünnte Lösungen, für die das LAMBERT-BEERsche Gesetz gilt (vgl. RICE, J. Am. chem. Soc. 42, 727. 1920 und Pr. Roy. Soc. (A) **91**, 76. 1928).

Durch Messung der ε-Werte ergibt sich die jeweilige Konzentration c_t nach der Gleichung:

$$c_t = \frac{\varepsilon_t}{k}.$$

In den folgenden Tabellen ist $\frac{\varepsilon_t}{c_0}$ mit k' bezeichnet. Folglich ist

$$c_t = c_0 \cdot \frac{k'}{k_0}.$$

Die Konzentration an Aldehyd während oder nach der Reaktion ist in dieser Weise optisch messbar unter der Voraussetzung, dass das Reaktionsprodukt kein wesentlich grösseres oder leichter zugängliches Dipolmoment besitzt als das Lösungsmittel. Diese Forderung ist für das Halb- und Vollacetal erfüllt[1]). Lediglich das Wasser würde (soweit es nicht direkt Hydrat bildet) eine geringe Erhöhung von k' bewirken, die gemessene Konzentration c_t also grösser erscheinen lassen, als in Wirklichkeit zutrifft. Die Überhöhung der Extinktionskurve in Wasser gegenüber den Alkoholen ist aber so gering und die Konzentration des eventuell gebildeten Wassers[2]) unter den untersuchten Bedingungen so niedrig, dass der hierdurch bewirkte Fehler innerhalb der für Absorptionsmessungen gültigen Fehlergrenzen (0·02 im $\log k$) liegt. Es bleibt lediglich noch die Möglichkeit, dass das absorbierte Licht die Reaktion beeinflusst, was bei *i*-Propanol tatsächlich beobachtet wurde[3]). Aber auch dadurch bedingte Fehler lassen sich, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, leicht feststellen und ausschalten.

In der Absorptionsmessung haben wir also eine Methode, die Aldehydkonzentration nach der Reaktion mit Alkohol oder Wasser und, wenn die Umsetzung mit messbarer Geschwindigkeit erfolgt, auch während der Reaktionsdauer (nach einem im experimentellen Teil näher entwickelten Verfahren) mit grosser Genauigkeit festzustellen, ohne durch chemische Prozesse in die Umsetzung selbst einzugreifen, wie dies bei den Titrations- oder Fällungsmethoden der Chemie der

[1]) Moment von Wasser = $1{\cdot}87 \cdot 10^{-18}$, Propanol = $1{\cdot}65 \cdot 10^{-18}$, Dipropylpropionylacetal = $1{\cdot}35 \cdot 10^{-18}$ (noch nicht veröffentlichte Messung mit G. Volkert), Propionaldehyd = $2{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$ und des Halbacetals = $1{\cdot}2$ bis $1{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$ (abgeschätzt).
[2]) Näheres über den Einfluss des Wassers siehe im nächsten Abschnitt.
[3]) Bei den anderen untersuchten Aldehyd—Alkohol-Systemen (ausser denen mit Tertiärbutanol) verläuft die Reaktion so schnell, dass ein katalytischer Einfluss des Lichtes sich nicht messbar äussert.

Fall ist. Bei Messungen während der Reaktion hat die optische Methode ausserdem den Vorteil, dass wirklich die Konzentration gemessen wird, die im gewünschten Zeitpunkt vorhanden ist, während bei den chemischen Verfahren vorausgesetzt wird, dass die Umsetzung zu der betreffenden Zeit durch irgendeine chemische Reaktion völlig abgebremst wird.

Untersuchungen am System Propionaldehyd—Propanol.

Untersucht wurde zunächst Propionaldehyd[1]). Fig. 1, 1 bringt die Absorptionskurve des Propionaldehyds in Heptan: ν_{max} bei 34460 cm^{-1} und $\log k_{max} = 1{\cdot}25$ [2]). Der Aldehyd zeigt also die normale Absorption der *CO*-Gruppe (34000 bis 35000 cm^{-1} und $\log k_{max} = 1{\cdot}2$ bis 1·3 bei den Ketonen).

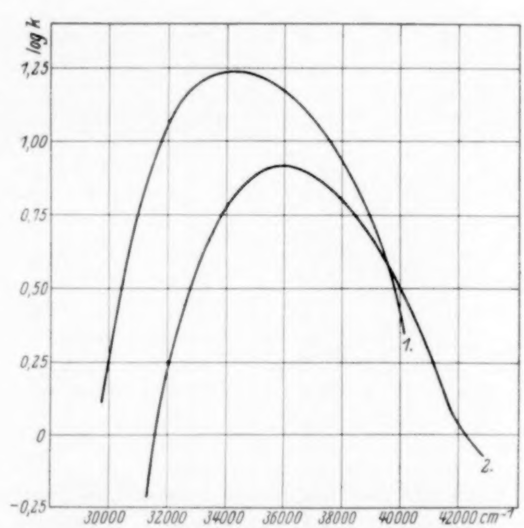


Fig. 1. Absorptionskurve von Propionaldehyd: 1. in Heptan, 2. in Wasser.

Für die 0·1618 mol. Lösung des gleichen Aldehyds in Propanol[3]) ergibt sich eine Zeitabhängigkeit der Aldehydkonzentration. In Tabelle 1 sind die nach der im vorigen Abschnitt entwickelten Formel

[1]) Reinigungsmethoden der Substanzen und Lösungsmittel siehe Abschn. 5. Was speziell den möglichen Gehalt des Aldehyds an Säure betrifft, so wurde durch Absorptionsmessung festgestellt, dass unter den hier vorliegenden Bedingungen weniger als 1 Millimol Säure pro Liter Lösung vorhanden sind. [2]) Tabelle siehe experimentellen Teil. [3]) Alle Messungen sind bei Zimmertemperatur (18 ± 2° C) gemacht.

berechneten Konzentrationen des Aldehyds während des Reaktionsverlaufs in Prozenten der Anfangskonzentration zusammengestellt[1]). Wir bemerken eine stetige Abnahme der Aldehydkonzentration und Einstellen eines Gleichgewichts bei 12·4 % der Anfangskonzentration; die Lage dieses Gleichgewichts, das nach etwa 1 Tag erreicht war, blieb während mehrerer Monate unverändert.

Fig. 2, 2 bringt die Änderung der Aldehydkonzentration mit der Zeit, Fig. 2, 1 die Zeitabhängigkeit des Logarithmus der Konzentration.

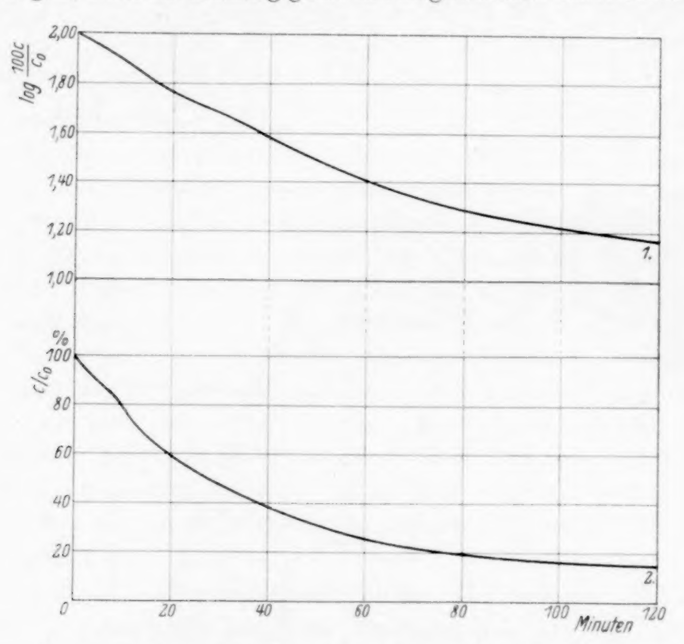


Fig. 2. Reaktionsverlauf im System Propionaldehyd-Propanol.

Die Kurven zeigen zwischen 5 und 10 Minuten einen Wendepunkt, der zunächst durch die Annahme gedeutet wurde, dass aus Aldehyd und Alkohol Halbacetal entsteht, welche Reaktion aber verhältnismässig rasch nur bis zu einem für das Halbacetal ungünstigen Gleichgewicht führen sollte. Das Halbacetal würde dann weiter reagieren zum Vollacetal, das im Gleichgewicht den Hauptteil des Reaktions-

[1]) Die Höhe zur Zeit Null ist extrapoliert und stimmt gut mit der aus der Verschiebung und Überhöhung der Ketone zu erwartenden Höhe: $\log k = 1{\cdot}26$ bis $1{\cdot}28$ überein.

Tabelle 1[1]). **Aldehydkonzentration der 0·1618 mol. Lösung von Propionaldehyd in Propanol als Funktion der Zeit vom Ansetzen der Lösung an gerechnet.**

Nach Minuten	log k'_{max}	log $\frac{100\,c_t}{c_0}$	$\frac{100\,c_t}{c_0}$
0	1·27	2·00	100
3	1·24	1·97	93½
5	1·22	1·95	89
7	$1{\cdot}2\overline{1}$	1·94	86
7·2*	$1{\cdot}2\overline{1}$	1·94	86
9	1·18	1·91	81½
10·7*	1·15	1·88	76
11	1·15	1·88	75
13	1·12	1·85	71
13·6*	1·11	1·84	69
15	1·09	1·82	66
18	1·06	1·79	61½
21	1·03	1·76	57½
24	1·00	1·73	54½
24·2*	1·00	1·73	54
27	0·97	1·70	50
30	0·95	1·68	48
30·4*	$0{\cdot}9\overline{5}$	1·68	47½
35	0·90	1·63	43
40	0·85	1·58	38
40·4*	$0{\cdot}8\overline{5}$	1·58	37½
44·5*	0·81	1·54	35
45	$0{\cdot}8\overline{1}$	1·54	34½
50	0·76	1·49	31
55	0·72	1·45	28
60	0·68	1·41	26
68·5*	0·61	1·34	22
93·5*	0·51	1·24	17½
∞	$0{\cdot}3\overline{6}$	1·09	12·4

produkts darstellen würde. Dabei entständen aber, vorausgesetzt, dass überhaupt neben Alkoholat Acetal gebildet wird, aus Aldehyd und Wasser nicht nur Assoziationskomplexe, sondern auch Hydratmoleküle als instabile chemische Verbindung in grösserer Menge, wie sich aus der optischen Untersuchung einer 0·1622 mol. Lösung des Propionaldehyds in Wasser (Fig. 1, 2) zahlenmässig belegen lässt.

[1]) Über die Bedeutung der mit * bezeichneten Werte siehe experimentellen Teil.

Das Maximum dieser Kurve liegt bei 36040 cm^{-1}, wie aus der Verschiebung der Ketone zu erwarten war; die Höhe beträgt aber nur 0·92 im log k gegenüber der abgeschätzten[1]) von 1·31. D. h. beim Lösen des Aldehyds wird dieser solvatisiert (Verschiebung) und zum Teil in Hydrat umgewandelt, das in dem Absorptionsbereich der CO-Gruppe nicht absorbiert[2]). Die Konzentration des freien Aldehyds wäre danach num. log (2 + 0·92 − 1·31) = 41 (± 2) % der Aldehydanfangskonzentration.

Im Falle der Vollacetalbildung wäre zwar nur wenig Wasser vorhanden (ebensoviel wie Vollacetal), die Wahrscheinlichkeit der Hydratbildung nach dem Massenwirkungsgesetz also kleiner als in reinem Wasser. Nun ist die Affinität der Bildung von Assoziationskomplexen eine Funktion von Grösse des Moments und Entfernung bzw. Zugänglichkeit der polaren Gruppen, d. h. deren sterischen Abschirmung. Das Moment des Propylalkohols ist aber kleiner als das des Wassers und des Propionaldehyds, ferner ist der Propylalkohol erheblich besser abgeschirmt als das Wasser, so dass unter sonst gleichen Bedingungen die Bildung von Aldehyd—Wasserkomplexen bevorzugt ist gegenüber den Komplexen Aldehyd—Alkohol und Alkohol—Wasser. Dies wird bestätigt durch Messungen von SCHEIBE[3]), welche zeigen, dass in einem Alkohol—Wassergemisch die Verteilung der Ketone auf beide Komponenten nicht proportional deren Konzentration ist, sondern dass die Bildung des Komplexes Keton—Wasser bevorzugt wird. Da also einmal das Wasser sich mit Vorliebe an Aldehyd anlagert, ausserdem die Umwandlung des Aldehyd—Wasserkomplexes in Halbacetal bzw. Acetal eine Zeitreaktion ist, die Hydratbildung nach unseren Messungen aber momentan verläuft[4]), wäre für die Aldehyd—Alkohollösung trotz der geringen Zahl der Wassermoleküle anzunehmen, dass diese zu einem erheblichen Teil Hydrat bilden.

[1]) Die Verschiebung der Absorption der wässerigen gegen die Heptanlösung beträgt 1600 cm^{-1} wie bei Methyläthylketon, bei dem die Überhöhung in wässeriger Lösung 0·07 im log k beträgt gegen den log k der Heptanlösung. Daher wurde 1·25 + 0·07 = 1·32 als Höhe der Absorptionskurve von Propionaldehyd in Wasser angenommen; die Abstufung des log k in der Reihe der homologen Alkohole lässt 1·30 für die wässerige Lösung erwarten. Angenommen wurde daher 1·31 ± 0·02.

[2]) Vgl. den vorigen Abschnitt.

[3]) SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 596. 1925.

[4]) Vom Beginn der ersten Messung an, d. h. 2 Minuten nach dem Zusammengeben von Aldehyd und Wasser, war keine Verschiebung des Hydratgleichgewichts feststellbar. Wenn bei konzentrierteren Lösungen sich doch eine Zeitabhängigkeit ergeben sollte, so liesse sich nicht ohne weiteres entscheiden, wie weit dies eine Frage der Lösungsgeschwindigkeit, d. h. der Bildung der Solvatkomplexe ist, die ja von der Diffusionsgeschwindigkeit beider Stoffe abhängt.

Es wäre also bei einer eventuellen Acetalbildung mit merklichen Mengen Aldehydhydrat zu rechnen, die ihrerseits den Reaktionsverlauf beeinflussen könnten. Um Anhaltspunkte zu erhalten, ob und in welcher Menge Acetal und Wasser gebildet wird, wurden Titrationen ausgeführt, die auf jeden Fall zeigen, dass, wenn überhaupt Acetal gebildet wird, dies nur in geringer Menge vorhanden ist[1]). Die obige Deutung des Reaktionsverlaufs ist also unzulässig; die notwendige Folgerung ist die Annahme eines anderen Reaktionsmechanismus.

Zur weiteren Aufklärung dieser Frage wurde zunächst geprüft, ob Zusatz von Acetal die Reaktion überhaupt beeinflusst (unter Bedingungen, wie sie bei der Umsetzung möglich sind), was bedeuten würde, dass das Acetal in die Reaktion eingeht. Ein Zusatz von 0·1618 Mol Dipropylpropionylacetal zu der 0·1618 mol. Propionaldehydlösung in Propanol ergab eine deutliche Verzögerung der Aldehydabnahme. Danach übt das Acetal einen Einfluss aus, müsste also als Reaktionspartner auftreten. Es wurde daher versucht, aus reinem Acetal und Wasser in Propanollösung Aldehyd zu erhalten. Zu dem Zweck wurden je 0·1618 Mol Wasser und Dipropylpropionylacetal in Propanol gelöst zu 1 Liter; aber selbst nach mehreren Tagen war nicht die geringste Menge Aldehyd feststellbar (0·5 Millimol pro Liter, also etwa 0·2% der Ausgangsmenge hätte mit der optischen Methode bemerkt werden müssen). Wenn trotzdem bei der Reaktion zwischen Aldehyd und Alkohol Acetal auftreten sollte und ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in dem noch Aldehyd vorhanden ist, so kann das Ausbleiben der rückläufigen Reaktion in dem zuletzt genannten Versuch nur dadurch erklärt werden, dass bei der Acetalbildung ein Katalysator vorhanden ist, oder die Acetalbildung durch ein anderes Reaktionsprodukt des Aldehyds abgebremst wird. Als Katalysator käme in dem optisch reinen Aldehyd und dem gut durchlässigen Alkohol nur die eventuell im Aldehyd enthaltene Propionsäure in Frage (die weniger als 1 Millimol pro Liter Lösung betrug). 0·1618 Mol Propionsäure sind aber, wie durch besondere Messung festgestellt wurde, ohne Einfluss auf die Reaktion. Um zu untersuchen, ob ein Reaktionsprodukt des Aldehyds mit Wasser oder Alkohol die Reaktion beeinflusst, wurde zu dem oben erwähnten Acetal—Wasser—Alkoholgemisch einmal die gleiche, das andere Mal die doppelte Menge einer 0·1618 mol. Lösung von Propionaldehyd in Propanol zugegeben und nach 24 Stunden festgestellt, wieviel Aldehyd vorhanden war.

Verläuft unter den Versuchsbedingungen die rückläufige Reaktion vollständig zum selben Gleichgewicht, so müsste beide Male 12·4% Aldehyd (bezogen auf 0·1618 Mol als Anfangskonzentration), setzt sie überhaupt nicht ein, so müsste im ersten Falle 6·2%, im zweiten Falle 8·3% Aldehyd gefunden werden, da, wie später ausgeführt, der Prozentgehalt des restlichen Aldehyds bezogen auf die Anfangskonzentration in verdünnten Lösungen unabhängig ist vom Grad der Verdünnung. Der Versuch ergibt im ersten Falle 9·1%, im zweiten Falle 11·8%. Unter der Voraussetzung, dass der vorhandene Aldehyd das richtige Gleichgewicht ergeben hat (12·4% der nach der Verdünnung geltenden Anfangskonzentration an Aldehyd),

[1]) Vgl. den Abschnitt über Titration.

hätte sich also das Acetal im ersten Falle zu 47%, im zweiten Falle zu 85% an der rückläufigen Reaktion beteiligt[1]). Nach diesen Ergebnissen zu urteilen, würde die Zersetzung des Acetals durch ein Reaktionsprodukt des Aldehyds mit Alkohol oder Wasser begünstigt. Als solches käme vor allem das Aldehydhydrat in Frage, dessen Konzentration im zweiten Falle grösser ist als im ersten.

Von Interesse ist noch die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Anfangskonzentration des Aldehyds. Tabelle 2 zeigt, dass der Prozentgehalt an restlichem Aldehyd konstant ist für verdünntere als 2 mol. Lösungen (also wahrscheinlich solange soviel Alkohol vorhanden ist, dass die anderen Reaktionspartner sich in einem homogenen Alkoholmedium befinden).

Tabelle 2. Einfluss der Konzentration auf das Gleichgewicht Propionaldehyd—Propanol.

Anfangskonzentration des Aldehyds	$\log k'_{max}$	Restlicher Aldehyd in Prozent der Anfangskonzentration
0·1618	0·36	12·4
0·500	0·36	12·4
1·000	0·36	12·4
2·000	0·36	12·4
3·000	0·47	15·9
4·000	0·63	23
6·000	0·72	29
reiner Aldehyd	1·27	

Andere Aldehyd—Alkohol-Systeme.

Die weitere Untersuchung betrifft 0·1618 mol. Lösungen von Propionaldehyd in Methanol, Äthanol und Butanol, deren Aldehydgehalt während der Reaktion durch Absorptionsmessungen festgestellt wurde. Die Tabellen 3 bis 5 enthalten die gefundenen $\log k'_{max}$ sowie die hieraus berechnete Aldehydkonzentration in Prozenten der Anfangskonzentration und ihren Logarithmus. Letztere beiden sind in Fig. 3 eingetragen. Wir sehen, dass die Reaktion mit wachsender Abschirmung des Alkohols langsamer verläuft und zu Gleichgewichten mit steigendem Aldehydgehalt führt. Alle Kurven mit Ausnahme derjenigen der Methanollösung, in welcher die Reaktion

[1]) Es ist die Menge gefundenen Aldehyds 9·1%, davon aus der Aldehydlösung $^1/_2 \cdot 12{\cdot}4\% = 6{\cdot}2\%$, bleiben 2·9%, während $^1/_2 \cdot 12{\cdot}4\% = 6{\cdot}2\%$ aus der Acetallösung zu erwarten sind. 2·9 sind von 6·2 aber 47%. Ebenso im zweiten Falle: $11{\cdot}8 - {}^2/_3 \cdot 12{\cdot}4 = 3{\cdot}5$ sind 85% von $^1/_3 \cdot 12{\cdot}4$.

zu schnell verläuft, um Feinheiten der Kurve erkennen zu lassen, zeigen den charakteristischen Wendepunkt. In *i*-Propanol[1]) und in *t*-Butanol[2]) wurden nur die Gleichgewichte festgestellt. Eine nähere Diskussion der Gleichgewichte folgt weiter unten.

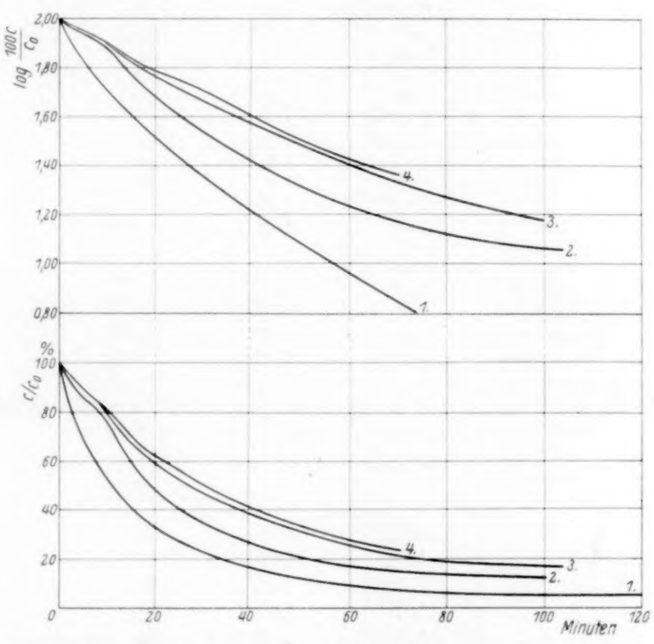


Fig. 3. Aldehydgehalt (in Prozent der Anfangskonzentration) und Logarithmen der Aldehydkonzentration der 0·1618 molaren Lösungen von Propionaldehyd in: 1. Methanol, 2. Äthanol, 3. *n*-Propanol, 4. *n*-Butanol.

---

[1]) Hier zeigt sich in der Reaktionsgeschwindigkeit ein deutlicher Einfluss der Belichtung. Da dieser photochemische Effekt später eingehend untersucht werden soll, ist von einer genauen Verfolgung des Reaktionsverlaufs in dieser Arbeit Abstand genommen. Bei der Bestimmung des Gleichgewichts wurde der Photoeffekt in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise eliminiert.

[2]) *t*-Butanol wird bei 25° fest, lässt sich aber leicht unterkühlen; wir haben daher das Gleichgewicht der unterkühlten Lösung gemessen. Eine Untersuchung des Reaktionsverlaufs in einer solchen Lösung scheiterte an den grossen Schwankungen der Messergebnisse, die auf die anormalen Zustände bei Unterkühlung zurückzuführen sind. Festgestellt wurde lediglich, dass die Einstellung des Gleichgewichts mehrere Tage dauert, während die anderen Lösungen sich nach 24 Stunden nur noch wenig verändern.

Tabelle 3. Propionaldehyd in Methanol (0·1618 mol.).

Nach Minuten	$\log k'_{max}$	$\log \frac{100\,c_t}{c_0}$	$\frac{100\,c_t}{c_0}$
0	1·28	2·00	100
3	1·16	1·88	76½
5	1·10	1·82	66½
9*	1·01	1·73	54
10	0·99	1·71	51
13·5*	0·91	1·63	42
15	0·89	1·61	40½
16·5*	0·85	1·57	37
19*	0·81	1·53	34
20	0·79	1·51	32
22·5*	0·75	1·47	29
28	0·71	1·34	22
31	0·61	1·33	21½
34·5*	0·55	1·27	19
40	0·49	1·22	16½
41·5*	0·45	1·17	14½
50	0·36	1·08	12
76	0·05	0·77	5·8
∞	$0{\cdot}98^{-1}$	0·70	5·0

Tabelle 4. Propionaldehyd in Äthanol (0·1618 mol.).

Nach Minuten	$\log k'_{max}$	$\log \frac{100\,c_t}{c_0}$	$\frac{100\,c_t}{c_0}$
0	1·28	2·00	100
3	1·23	1·96	90
5	1·21	1·94	86
7	1·19	1·92	82
9	1·16	1·89	77
9·7*	1·15	1·88	75
11	$1{\cdot}1\bar{3}$	1·85	71
12·5*	1·09	1·82	65½
13	$1{\cdot}0\bar{9}$	1·82	65
15	1·04	1·77	59
20	0·95	1·68	47½
24*	0·91	1·64	43
25	$0{\cdot}8\bar{8}$	1·60	40
30	0·81	1·54	34½
30·2*	0·81	1·54	34
35	0·77	1·49	31
39·3*	$0{\cdot}7\bar{1}$	1·43	27
40	0·69	1·42	26
50	0·58	1·31	20
60	0·50	1·23	17
75	0·40	1·13	13·3
77*	$0{\cdot}4\bar{1}$	1·13	13·2
∞	0·31	1·04	10·8

Tabelle 5. Propionaldehyd in n-Butanol (0·1618 mol.).

Nach Minuten	$\log k'_{max}$	$\log \frac{100\,c_t}{c_0}$	$\frac{100\,c_t}{c_0}$
0	1·26	2·00	100
3	1·23	1·97	93½
5	1·21	1·95	89½
7	1·19	1·93	85½
9	1·17	1·91	81½
11	1·15	1·89	77
13	1·12	1·86	73
15	1·09	1·83	68
18	1·06	1·80	64
21	1·04	1·78	60½
24	1·02	1·76	57
24*	1·01	1·75	55½
27	0·99	1·73	53
30	0·96	1·70	50
33*	0·92	1·66	45½
35	0·91	1·65	44½
37*	0·89	1·63	43
40	0·86	1·60	40
45	0·80	1·54	35
46*	1·81	1·55	35½
50	0·76	1·50	32
60	0·69	1·43	27
70	0·62	1·36	23
∞	0·36	1·10	12·7

Ferner wurde die Zeitabhängigkeit der Umsetzung von Butyraldehyd und i-Butyraldehyd in 0·1618 mol. Lösung in Propanol untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengestellt[1]).

Tabelle 6. Butyraldehyd in Propanol (0·1618 mol.).

Nach Minuten	$\log k'_{max}$	$\log \frac{100\,c_t}{c_0}$	$\frac{100\,c_t}{c_0}$
0	1·29	2·00	100
3	1·26	1·97	93½
5	1·25	1·95	90
7	1·23	1·94	87
9	1·21	1·92	83½
9·5*	1·21	1·92	82½
11	1·19	1·90	79½

[1]) Die i-Butyraldehydlösung zeigte geringe Empfindlichkeit gegen längere Belichtung. Eventuelle Fehler wurden vermieden, wie im experimentellen Teil gezeigt wird.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Nach Minuten	$\log k'_{max}$	$\log \frac{100\, c_t}{c_0}$	$\frac{100\, c_t}{c_0}$
13	1·15	1·86	72
15	1.11	1·82	66 1/2
18	1·07	1·78	60 1/2
19 1/2*	1·05	1·76	57
21	1·04	1·75	55 1/2
24	1·02	1·73	54
27	1·01	1·72	52
30	0·99	1·70	50
35	0·96	1·67	46 1/2
40	0·93	1·64	43
44*	0·91	1·62	41
57*	0·81	1·52	33
70*	0·71	1·42	26
∞	0·46	1·17	14·6

Tabelle 7. *i*-Butyraldehyd in Propanol (0·1618 mol.).

Nach Minuten	$\log k'_{max}$	$\log \frac{100\, c_t}{c_0}$	$\frac{100\, c_t}{c_0}$
0	1·25	2·00	100
3	1·22	1·97	94
5	1·19	1·95	89 1/2
7	1·18	1·93	85 1/2
9	1·16	1·92	82 1/2
11	1·14	1·90	78 1/2
13	1·12	1·88	75
14	1·11	1·87	73 1/2
15	1·11	1·86	72 1/2
18	1·09	1·84	69 1/2
21	1·07	1·83	67
24	1·06	1·82	65
27	1·05	1·80	63
28*	1·05	1·80	63
30	1·03	1·78	61
35	1·01	1·77	58
35*	1·01	1·76	58
40	0·99	1·74	55
45	0·96	1·72	52
50	0·93	1·68	48
55	0·91	1·67	46 1/2
55*	0·91	1·66	46
60	0·89	1·65	44
	0·53	1·29	19·3

Fig. 4, welche die Geschwindigkeitskurven der drei in Propanol gemessenen Aldehyde bringt, zeigt, dass auch mit wachsender Abschirmung der CO-Gruppe die Reaktion im selben Alkohol langsamer verläuft und zu einem für den Aldehyd günstigeren Gleichgewicht führt.

Tabelle 8 enthält die Aldehydkonzentration aller untersuchten Systeme im Gleichgewicht[1]). Ein deutlicher Gang der restlichen Aldehydmenge mit der Abschirmung der polaren Gruppen beider Komponenten ist bemerkbar. Mit zunehmender Länge der nicht ver-

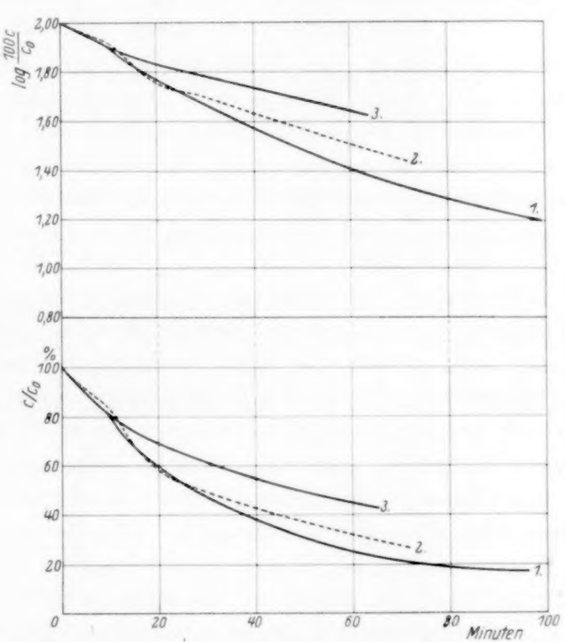


Fig. 4. Aldehydgehalt (in Prozent der Anfangskonzentration) und Logarithmen des Aldehydgehaltes der 0·1618 molaren Propanollösungen von: 1. Propionaldehyd, 2. *n*-Butyraldehyd, 3. *i*-Butyraldehyd.

Tabelle 8. Aldehydkonzentration im Gleichgewicht (in Prozenten der Anfangskonzentration 0·1618 Mol/Liter).

	Acetaldehyd	Propionaldehyd	Butyraldehyd	*i*-Butyraldehyd
Methanol	3·5	5·0	5·2	10·4
Äthanol	8·6	10·8	15·0	18·6
Propanol	8·5	12·4	14·8	19·3
Butanol	—	12·7	—	—
i-Propanol	—	42	—	—
t-Butanol	—	88 ± 3	—	—

[1]) Acetaldehyd wurde nur im Gleichgewicht untersucht, da anzunehmen war, dass die Reaktion für eine genaue Messung zu schnell verlaufen würde.

zweigten Kette nähert sich die restliche Aldehydmenge einem maximalen Endwert; tritt Verzweigung in der Kohlenwasserstoffkette ein, so nimmt der Aldehydgehalt im Gleichgewicht sprunghaft zu.

Experimenteller Teil.

Reinigung der Substanzen.

Methanol pro analysi von Kahlbaum bezogen, wurde zur Beseitigung der letzten Reste Wasser über abgeschmirgeltem und in Methanol gewaschenem Magnesiumband bzw. Calcium, und zur Bindung des eventuell hierbei entstandenen Ammoniaks von Sulfanilsäure (reinst, mit Methanol gewaschen) abdestilliert. Der Alkohol galt als rein, wenn eine weitere gleiche Behandlung keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit einer Aldehydlösung ergab. Ebenso wurden Butanol, *i*-Propanol und *t*-Butanol gereinigt[1]). Äthanol und Propanol wurden über Calciumoxyd (aus Marmor) am Rückflusskühler gekocht, abdestilliert und dann ebenso weiter behandelt wie die anderen Alkohole[2]). Heptan aus Petroleum wurde zweimal je 12 Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure, dann 12 Stunden mit Schwefelsäuremonohydrat, dann mit Wasser, verdünnter Kalilauge und wieder mit Wasser je einige Stunden geschüttelt und nach 24stündigem Stehen über Pottasche fraktioniert. Wasser wurde aus destilliertem Wasser analog den Reinigungsvorschriften für Leitfähigkeitsmessungen hergestellt. Sämtliche Lösungsmittel waren bis 2200 Å (Messbereich des verwandten Quarzspektrographen) gut durchlässig.

Die Aldehyde, reinste Präparate von Merck, Kahlbaum und de Haën, wurden fraktioniert, bis eine weitere Destillation keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit in demselben Alkohol ergab. Von dem so erhaltenen Destillat wurde jeweils die Mittelfraktion (etwa $^1/_3$ des reinen Gesamtdestillats) zur Messung verwandt, und zwar lag zwischen Destillation und Messung nie mehr als 1 Woche.

Das Acetal aus Propionaldehyd und Propanol wurde durch Zusammengeben der berechneten Mengen Aldehyd und Alkohol und Zusatz von Chlorcalcium hergestellt. Nach dem Abheben von der Chlorcalciumlauge wurde solange mit Chlorcalcium getrocknet, bis dieses

[1]) Bei allen Alkoholen, ausser bei Methanol, wurde nur Magnesiumband benutzt (nicht Calcium). [2]) Propanol, in einer gut schliessenden Schliffflasche 6 Monate aufbewahrt und fast täglich im Gebrauch, veränderte sich bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit und der Gleichgewichtslage einer 0·1618 mol. Propionaldehydlösung überhaupt nicht.

kein Wasser mehr anzog. Dann wurde fraktioniert und der oberhalb 150° siedende Teil mit schwach alkalischer Sulfitlösung geschüttelt zur Entfernung des ungebundenen Aldehyds. Nach Abheben und Trocknen über Chlorcalcium wurde fraktioniert und das bei 164° konstant siedende Acetal gesondert aufgefangen (Ausbeute an optisch reinem Acetal über 70%).

Messung der Absorption in Heptan.

Die Tabellen 9 bis 12 enthalten die Absorptionsmessungen der Aldehyde in Heptan $\left(k = \frac{\log \frac{J_0}{J}}{c d}\right)$, deren Absorptionskurven in Fig. 5 aufgezeichnet sind. Alle Aldehyde zeigen ein Maximum der Absorption

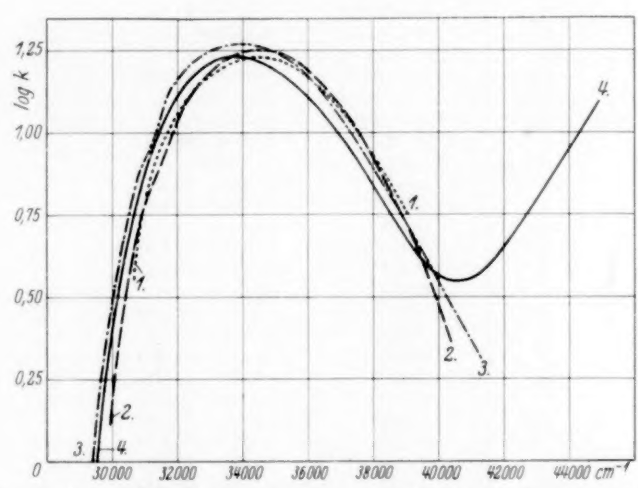


Fig. 5. **Absorptionskurven von:** 1. Acetaldehyd, 2. Propionaldehyd, 3. *n*-Butyraldehyd und 4. *i*-Butyraldehyd in Heptan.

zwischen 1·23 und 1·27 im log k' (die höheren Werte entsprechen Aldehyden mit längerer Kohlenwasserstoffkette). Bei Einbau einer zweiten Kette (*i*-Butyraldehyd) sinkt die Kurve dagegen unter den für Acetaldehyd gefundenen Wert bei gleichzeitiger starker Rotverschiebung der Kurve, so dass sogar der Wiederanstieg zur zweiten Bande sichtbar wird[1]).

[1]) Die Verschiebung entspricht den Befunden bei den Ketonen, die Erniedrigung nicht.

Tabelle 9. Acetaldehyd in Heptan (0·100 mol.)[1]).

log k	ν in cm^{-1}		log k	ν in cm^{-1}	
0·679	30770		1·079	32120	36820
0·815	31010	38730	1·116	32480	36630
0·933	31290	38150	1·200	33550	35460
0·998	31630	37900	1·233	max.	

log k_{max} = 1·23 bei 34500 cm^{-1}.

Tabelle 10. Propionaldehyd in Heptan (0·05 mol.).

Lösung[2])	log k	ν in cm^{-1}	
2	0·103	29810	
2	0·214	29960	
4	0·308	30190	
2	0·310	30200	
1	0·349	30210	41150
2	0·403	30300	
4	0·408	30280	
1	0·449	30410	39950
3	0·503	30400	
4	0·508	30470	
1	0·570	30600	39650
3	0·603	30610	
4	0·608	30650	39780
1	0·668	30700	39260
3	0·703	30740	
4	0·709	30790	39450
1	0·749	30930	38760
3	0·804	31660	
4	0·809	31150	38630
1	0·849	31330	38390
3	0·902	31460	38340
4	0·908	31380	38260
1	0·970	31700	37480
3	1·002	31950	37660
4	1·007	31830	37510
1	1·050	31920	37430
4	1·058	31990	37060
4	1·100	32100	36790
3	1·105	32360	36760
1	1·115	32550	36740
4	1·161	32630	36430
1	1·186	32870	35940
4	1·208	33220	35840

log k_{max} = 1·25 bei 34460 cm^{-1}.

[1]) Unveröffentlichte Messungen mit G. Volkert. Schou (loc. cit.) gibt für Acetaldehyd für log k_{max} 1·07 bei 34080 cm^{-1} an. Bei nicht genügend gereinigtem Aldehyd fanden wir einen ähnlichen Wert. Der Wert für Propionaldehyd, den Schou angibt (1·26 bei 34540 cm^{-1}), stimmt mit dem unseren hinreichend überein.

[2]) Konzentration der Lösung 1: 0·05359, Lösung 2: 0·05507, Lösung 3: 0·05361, Lösung 4: 0·04910 Mol pro Liter.

Tabelle 11. *n*-Butyraldehyd in Heptan (0·1473 mol.).

log k	ν in cm^{-1}	
0·609^{-1}	29200	
0·760^{-1}	29300	
0·942^{-1}	29470	
0·010	29560	
0·086	29600	
0·164	29720	
0·242	29790	
0·310	29920	41360
0·386	30060	40910
0·464	30200	40530
0·542	30260	40230
0·610	30390	39760
0·687	30510	39330
0·764	30630	38920
0·811	30710	38790
0·887	30960	38160
0·965	31350	37580
1·030	31500	37230
1·086	31630	36950
1·131	31910	36440
1·164	32130	36210
1·229	32790	35530
1·265	dicht vor dem Maximum	

log k_{max} = 1·27 bei 34050 cm^{-1}.

Tabelle 12. *i*-Butyraldehyd in Heptan (0·0629 mol.).

log k	ν in cm^{-1}		
0·680^{-1}	29250		
0·830^{-1}	29410		
0·981^{-1}	29580		
0·080	29670		
0·157	29830		
0·245	29940		
0·356	30120		
0·434	30270		
0·513	30300		
0·580	30380	40160	41400
0·657	30480	39470	42100
0·734	30810	38690	42720
0·800	31030	38280	43070
0·881	31170	38120	43180
0·958	31330	37520	44230
1·035	31650	36860	44520
1·101	32160	36090	45130
1·156	32490	35630	
1·201	32950	34810	

log k_{max} = 1·23 bei 33840 cm^{-1}.

Messung des Reaktionsverlaufes durch Absorptionsmessung.

Zur Feststellung der Gleichgewichtslage wurde die Absorptionskurve unter Zugrundelegung der Aldehydanfangskonzentration gemessen und nach der oben entwickelten Formel $c_t = k' \cdot \frac{c_0}{k}$ die Konzentration berechnet. Wo die Höhe der Absorption zur Zeit Null nicht bekannt war, d. h. in den Fällen, in denen nur das Gleichgewicht und nicht die Zeitabhängigkeit bestimmt wurde, wurde sie aus der Verschiebung der Aldehydabsorption gegenüber der Heptanlösung durch

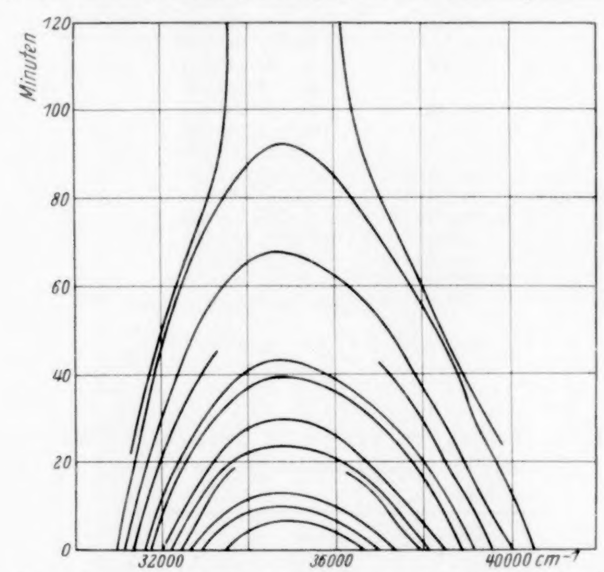


Fig. 6. k'-Messreihen der 0·1618 molaren Propionaldehydlösung in Propanol für $\log k'$ = 0·34588; 0·50825; 0·60654; 0·70648; 0·80709; 0·84694; 0·95420; 1·00621; 1·04606; 1·10725; 1·14710; 1·20777.

Kombination mit den Ketonmessungen[1]) bzw. aus der Überhöhung der bekannten Propanollösung abgeschätzt. Die Unsicherheit dürfte maximal 0·03 im $\log k$ betragen, und ist ohne Einfluss auf die Form der Konzentrationskurve. Die Festlegung der Absorptionskurven während der Reaktion wurde so ausgeführt, dass zunächst bei gleicher Schichtdicke und gleichem Belichtungsverhältnis, also bei festgehaltenem ε in bestimmten Zwischenräumen photographiert wurde. Als Zeitpunkt einer Messung diente die Mitte der Aufnahme[2]). Unter

[1]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) 2, 39. 1929 und K. L. Wolf und W. Herold, Z. physikal. Ch. (B) 5, 124. 1929. [2]) Dauer einer Aufnahme 110 Sekunden.

Variation von Schichtdicke und Belichtungsverhältnis, d. h. Variation von ε, wurde die Aufnahmereihe zu den gleichen Zeiten nach Ansetzen einer neuen Lösung wiederholt. Durch Kombination der zu „gleichen" Zeiten gemachten Aufnahmen wurden die einzelnen Absorptionskurven zusammengestellt. Als Beispiel bringen wir die Untersuchung am System Propionaldehyd—Propanol in Tabelle 13, in der also jede Vertikalreihe eine Aufnahmefolge, jede Horizontalreihe eine k'-Kurve

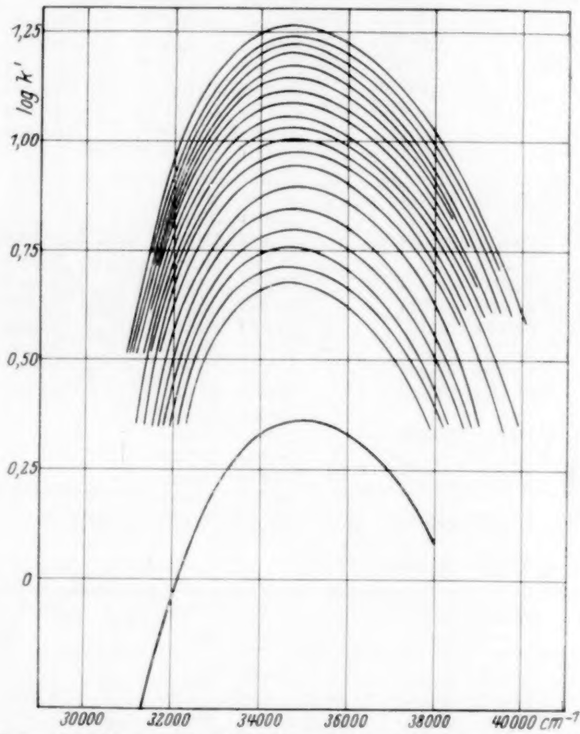


Fig. 7. k'-Absorptionskurven der 0·1618 molaren Lösung von Propionaldehyd in Propanol zu den Zeiten 0, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 18, 21, 24, 27, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 Minuten nach Ansetzen der Lösung und im Gleichgewicht.

zu einer bestimmten Zeit darstellt. Durch Extrapolation der einzelnen Messreihen auf die Zeit Null wurde die wahre Absorptionskurve (k) bestimmt. Die aus diesen Kurven für die verschiedenen Aldehyde in mehreren Alkoholen gewonnenen $\log k_{max}$ und ν_{max} sind in Tabelle 14 zusammen mit den Werten der entsprechenden Heptonlösungen zusammengestellt. Fig. 6 enthält die aus den einzelnen Messreihen (d. h. für gleichen $\log \varepsilon$) konstruierten Kurven der Zeitabhängigkeit der

Stellen gleicher Helligkeit, Fig. 7 die k'-Kurven zu den verschiedenen Zeiten für Propionaldehyd—Propanol. Aus beiden Figuren wurden die Maxima genommen zur Berechnung der Konzentration[1]).

Tabelle 13. Propionaldehyd—Propanol (0·1618 mol.).

Minuten	$\log k' = 0{\cdot}34588$ ν in cm^{-1}		$\log k' = 0{\cdot}50825$ ν in cm^{-1}		$\log k' = 0{\cdot}60645$ ν in cm^{-1}	
0	—	—	30930	40550		
3	—	—	31000	40420	31170	39870
5	—	—	31050	40340	31230	39810
7	—	—	31080	40270	31280	39680
9	—	—	31120	40190	31320	39560
11	—	—	31150	40110	31380	39410
13	—	—	31190	40050	31440	39260
15	—	—	31240	39910	31500	39180
18	—	—	31320	39750	31580	39050
21	31180	40020	31390	39610	31660	38940
24	—	—	31390	39610	31750	38740
27	31400	39600	31530	39320	31840	38610
30	—	—	31590	39210	31950	38460
35	31710	38990	31690	39090	32160	38150
40	31810	38790	31780	38840	32370	37840
45	31910	38590	31870	38610	32560	37470
50	32030	38380	32060	38280	32740	37160
55	32210	38160	32230	37920	32870	36890
60	32380	37950	32380	37710	33310	36230
65	—	—	32650	37400		
70	32790	37450	32840	37060		
75	—	—	33090	36740		
80	33000	37060	33360	36420		
85	—	—	33720	36040		
90	33330	36620	34130	35460		
95	—	—				
100	33430	36400				

Minuten	$\log k' = 0{\cdot}70648$ ν in cm^{-1}		$\log k' = 0{\cdot}80709$ ν in cm^{-1}		$\log k' = 0{\cdot}84694$ ν in cm^{-1}	
0	31350	39590	31560	39190	31710	38920
3	31410	39490	31660	39050	31810	38760
5	31460	39370	31740	38990	31870	38640
7	31520	39290	31810	38810	31930	38530
9	31570	39180	31850	38710	31990	38420
11	31650	39060	31910	38570	32050	38350
13	31720	38930	31980	38450	32110	38260
15	31770	38810	32040	38310	32230	38130
18	31850	38640	32220	38120	32390	37900
21	31940	38480	32410	37950	32580	37640
24	32080	38310	32560	37740	32740	37440
27	32200	38170	32720	37380	32870	37230
30	32320	38010	32890	37040	33170	36850
35	32590	37650	33290	36660	33670	36230
40	32850	37060	33900	35840	Maximum	

[1]) Die Maxima aus Fig. 6 und ihren Analogen sind in Tabelle 1 und 4 bis 8 mit einem Stern versehen.

Tabelle 13 (Fortsetzung).

Minuten	$\log k' = 0{\cdot}95420$ ν in cm^{-1}		$\log k' = 1{\cdot}00621$ ν in cm^{-1}		$\log k' = 1{\cdot}04606$ ν in cm^{-1}	
0	31980	38490	32190	38100	32410	37920
3	32120	38280	32330	37840	32580	37690
5	32210	38120	32490	37660	32700	37450
7	32350	37880	32590	37500	32800	37330
9	32450	37760	32670	37450	32930	37170
11	32540	37620	32740	37330	33020	37060
13	32660	37310	32910	37150	33110	36950
15	32840	37110	33010	36910	33230	36830
18	32960	36860	33330	36550	33570	36340
21	33180	36610	33670	36050		
24	33440	36300	Maximum			
27	33730	35910				
30	Maximum					

Minuten	$\log k' = 1{\cdot}10725$ ν in cm^{-1}		$\log k' = 1{\cdot}14710$ ν in cm^{-1}		$\log k' = 1{\cdot}20777$ ν in cm^{-1}	
0	32670	37270	32900	36950	33420	36650
3	32840	37060	33260	36630	33730	36300
5	32990	36830	33430	36420	34010	35970
7	33260	36670	33730	35970	Maximum	
9	33530	36300				
11	33890	35840				
13						
15						

Tabelle 14.

	Acetaldehyd		Propionaldehyd		Butyraldehyd		*i*-Butyraldehyd	
	$\log k_{max}$	cm^{-1}	$\log k_{max}$	cm^{-1}	$\log k_{max}$	cm^{-1}	$\log k_{max}$	cm^{-1}
Heptan	1·23	34500	1·25	34460	1·27	34050	1·23	33840
i-Butanol . .			1·24	34650				
i-Propanol . .			1·24	34790				
n-Butanol . .			1·26	34880				
n-Propanol .			1·27	34920	1·29	34520	1·25	34290
Äthanol . . .			1·28	34970				
Methanol. . .			1·28	35120				

Lage und Höhe der Absorptionskurven der Aldehyde in Heptan und Alkoholen.

Die Aufnahmen wurden mit dem mittleren Hilger-Quarzspektrographen nach der Sektorenmethode[1]) mit Küvettensatz nach SCHEIBE

[1]) Siehe WEIGERT, Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1928. Sektorwinkel über 15° wurden im Interesse der Messgenauigkeit vermieden. Die Stellen gleicher Helligkeit konnten, ausser in der Nähe des Maximums, auf 1 bis 2 Å genau abgelesen werden. Die angegebenen ν_{max} sind bei Heptanlösungen auf 40 cm^{-1} und bei Alkohollösungen auf 60 cm^{-1} genau.

in der Ausführung der Firma Zeiss, Jena, ausgeführt. Als Lichtquelle diente ein Eisen—Kupferbogen, auf dessen Eisenelektrode eine Eisenoxydperle lag. Da durch Verdunstung in der Küvette Dampfbläschen entstanden, musste während der Messung (also in den Pausen zwischen zwei Aufnahmen) die Küvette neu gefüllt werden, z. B. bei Propanol alle 15 Minuten. Wurde nicht nachgefüllt, sondern vollkommen neue,

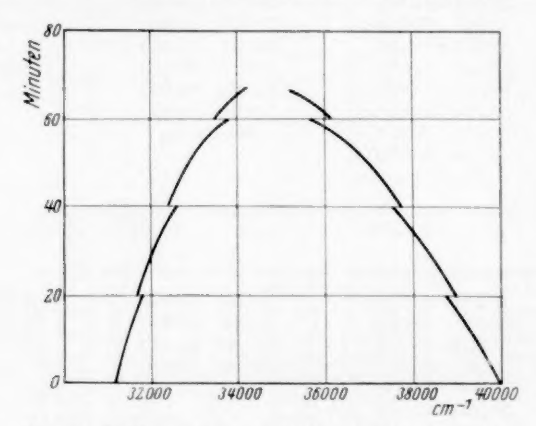


Fig. 8. k'-Messreihe bei photochemischem Effekt.

d. h. unbelichtete Lösung genommen, so äusserte sich ein eventueller Einfluss des Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch sprunghafte Übergänge in der für gleiches ε aufgenommenen Kurve zu den Zeiten, bei denen die Küvette nachgefüllt wurde, wie Fig. 8 zeigt. Durch häufigeres Neufüllen der Küvetten konnte dieser Fehler dort, wo er erforderlich war, z. B. bei i-Butyraldehyd—Propanol leicht vermieden werden.

Titrimetrische Bestimmung des Acetals.

Im Verlauf dieser Arbeit erwies es sich, wie bereits betont wurde, als erforderlich, neben der Kenntnis der nicht umgesetzten Aldehydmenge auch einen Überblick über die Konzentration des eventuell gebildeten Acetals und Wassers zu bekommen. Es wurde daher versucht, durch Titration in alkalischer Lösung (in der Acetal nicht verseift wird) die Menge des Aldehyds und Halbacetals zu bestimmen und durch Subtraktion von der Aldehydanfangskonzentration die Konzentration des Acetals zu ermitteln. Die Titration der aus neutraler Natriumsulfitlösung durch Bildung der Aldehyd—Bisulfitverbindung entstandenen Natronlauge, die der vorhandenen Aldehyd-

menge äquivalent sein sollte, ergab selbst unter Beobachtung aller erdenklichen Vorsichtsmassregeln[1]) keine übereinstimmenden Resultate bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator. Herr St. Goldschmidt war so freundlich, mit Herrn Nagel die Sulfitmethode nachzuprüfen und fand dabei unter Verwendung von Thymolphthalein Resultate, die mit den Ergebnissen der Hydroxylaminmethode übereinstimmen. Er konnte, wie er uns mitteilt, feststellen, dass eine alkoholische Lösung der Aldehyde auch nach langem Stehen nach der Sulfit- und der Hydroxylaminmethode (die in saurer Lösung den gesamten Aldehyd — inklusive Acetal — erfasst) stets übereinstimmende Resultate liefert, woraus man schliessen kann, dass nachweisbare Mengen von Acetal nicht gebildet werden[2]).

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass die der ersten Anregungsstufe der *CO*-Gruppe in Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd und *i*-Butyraldehyd zukommende Absorption (in verschiedenen Lösungsmitteln) in Lage und Höhe (ν_{max} und k_{max}) der Absorption der gleichen Gruppe in den aliphatischen Ketonen gleicht, dass aber in den alkoholischen Lösungen der Aldehyde die zu dem Alkoholat und eventuell auch zu dem Acetal führenden Reaktionen eine mit der Zeit fortschreitende Verminderung der Zahl der absorbierenden *CO*-Gruppen bedingen. Die Absorptionsmessungen in den alkoholischen Lösungen lassen sich somit nach einem im einzelnen näher beschriebenen Verfahren benutzen zur Messung der jeweiligen Aldehydkonzentration während der Reaktion, wie im Gleichgewicht. Durch Kombination mit der Bestimmung der jeweils gebildeten Acetalmenge nach einer der bekannten Titrationsmethoden ergäbe sich dann die Möglichkeit, den Mechanismus der Halbacetal- und Acetalbildung näher zu verfolgen.

Aus den optischen Untersuchungen folgt, dass in verdünnten alkoholischen Aldehydlösungen ein grosser Teil des Aldehyds im Gleichgewicht keine Carbonylgruppe mehr enthält, also mit dem Alkohol unter Halb- oder Vollacetalbildung reagiert hat. Die vorläufigen Titrationsmessungen

[1]) Herrn Meerwein, Marburg und Herrn Strauss, Breslau danken wir für diesbezügliche Hinweise. [2]) Die einzige Ausnahme bildete die methylalkoholische Lösung von Propionaldehyd, bei der aber offenbar im Alkohol katalytisch wirkende Stoffe vorhanden waren. Die Reinigung der Substanzen wurde bei diesen Titrationsversuchen nicht so extrem weit getrieben wie bei den oben beschriebenen optischen Methoden.

zeigen weiter mit Sicherheit, dass der weitaus grösste Teil, wenn nicht die Gesamtmenge, des umgesetzten Aldehyds als Halbacetal vorliegt (das bei nichtsubstituierten Aldehyden nicht isolierbar ist). Untersuchungen an alkoholischen Wasser—Acetal—Aldehydlösungen scheinen das merkwürdige Resultat zu geben, dass die Zersetzung des Acetals zu Aldehyd und Alkohol durch die Anwesenheit von Aldehydhydrat gefördert wird. Offensichtlich ist die Anwesenheit von freier Mineralsäure für die Acetalbildung nicht erforderlich; mit Hilfe wasserentziehender Mittel (Chlorcalcium) wurde z. B. das Acetal von Propionaldehyd und Propylalkohol in sehr guter Ausbeute optisch rein hergestellt.

Sehr deutlich zeigt sich bei der Reaktion der Aldehyde mit Alkoholen der Einfluss der Form des Kohlenwasserstoffrestes auf Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage. Mit wachsender Abschirmung der polaren Gruppen verläuft die Reaktion langsamer und führt zu einem Gleichgewicht, das auf Kosten des Halbacetals mehr Aldehyd enthält.

Weiteren Aufschluss über die Reaktion wird die Ausdehnung der Untersuchung auf Mono- und Trichloracetaldehyd bringen, die beständige Hydrate und Alkoholate bilden. Daneben erscheint die Untersuchung der Reaktion zwischen Aldehyd und Alkohol in Solventien, die mit beiden Substanzen nicht reagieren, geeignet, den Reaktionsmechanismus durch Variation der Aldehyd- und Alkoholkonzentration in Einzelreaktionen zu zerlegen. Da das Dipolmoment der Lösungsmittelmoleküle einen starken Einfluss auf Geschwindigkeit der Umsetzung und Lage des Gleichgewichts, vielleicht auch auf die Art der Reaktion haben kann, müssen sich derartige Untersuchungen zunächst auf dipollose Lösungsmittel (bei möglichst verschiedenen Werten der Dielektrizitätskonstante) und dann erst auf Lösungsmittel mit permanentem Dipolmoment (Einfluss von Moment und Struktur) erstrecken[1]).

Die Absorptionsmessungen ermöglichen schliesslich in überaus einfacher Weise die Entscheidung, ob eine Substanz eine einheitliche Valenzverbindung ist oder einen Anlagerungskomplex darstellt. Die vorliegende Untersuchung hat gezeigt, dass die (unbeständigen) Alkoholate und Hydrate der einfachen aliphatischen Aldehyde echte Va-

[1]) Die Untersuchungen werden bereits nach diesbezüglichen Gesichtspunkten weitergeführt.

lenzverbindungen (ohne Carbonylgruppe) sind, ebenso wie das MEERWEIN bereits vorher indirekt aus organischen Reaktionen für das (isolierbare) Chloralalkoholat gefolgert hatte. Aus der Tatsache, dass die Aldehydhydrate chemische Verbindungen sind, ergibt sich die Folgerung, dass die CANNIZZAROsche Reaktion sehr wohl über Aldehydhydrat als Zwischenprodukt verlaufen, also letzten Endes eine Umsetzung zwischen Aldehydhydrat und Aldehyd sein kann. Von räumlichen Gesichtspunkten aus müsste diese Reaktion bei allen Aldehyden möglich sein, und wahrscheinlich ist es nur eine Frage des geeigneten Katalysators, ob es gelingt, aus Aldehyd und Wasser im flüssigen oder dampfförmigen Zustand Säure und Alkohol zu erhalten.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden zum grössten Teil noch in dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt. Herrn G. BREDIG haben wir für die bei der Ausführung der Arbeit zur Verfügung gestellten Mittel seines Instituts, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung verschiedener Apparate und Herrn ST. GOLDSCHMIDT für zahlreiche wertvolle Diskussionen zu danken.

Kiel, Chem. Institut d. Universität, Physikal.-chem. Laboratorium.
Dezember 1930.

Bedeutung der Struktur des Kohlenwasserstoffrestes für die Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei organischen Umsetzungen.

Von

W. Herold und K. L. Wolf.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 1. 31.)

Allgemeines. Bandenverschiebung und sterische Abschirmung. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei organischen Umsetzungen und sterische Abschirmung. Zusammenfassung.

Allgemeines zur sterischen Abschirmung.

Man kann erwarten, dass den von elektrischen Dipolen ausgehenden Kräften bei Umsetzungen in der organischen Chemie in mancher Hinsicht eine ähnliche Bedeutung zukommt wie den Ionenkräften in der anorganischen. Es bestehen zwischen beiden jedoch zwei wesentliche Unterschiede: Einmal nehmen die Dipolkräfte mit der dritten, die Ionenkräfte mit der zweiten Potenz der Entfernung ab, und dann ist es möglich, die Grösse organischer Dipolmoleküle unter annähernder Konstanthaltung des Moments der polaren Gruppe in beliebig kleinen Schritten durch Verlängerung und Verzweigung der Kohlenwasserstoffkette zu variieren, was in ähnlich feinem Mass bei Ionenmolekülen im allgemeinen nicht möglich ist. Untersuchungen von Reaktionen organischer Dipolmoleküle besitzen also gegenüber Ionenreaktionen den Vorteil, dass infolge der Wirkung des verschiedenen Einbaues der polaren Gruppe und des steilen Abfalles der Kräfte mit der Entfernung der Einfluss geringer Variationen in Art und Zugänglichkeit der reagierenden Gruppe auf chemische und physikalische Umsetzungen leicht zu studieren ist.

Die Wirkungsweise der Dipole bei Reaktionen ist eine doppelte: Einmal können Reaktionen zwischen Dipolmolekülen eingeleitet werden durch Bildung von Assoziationskomplexen aus den Reaktionspartnern; durch „Elektronenaustausch" entsteht aus diesen Komplexen das Reaktionsprodukt. Solche Dipolanlagerungskomplexe wollen wir als „Vorverbindungen" bezeichnen im Gegensatz zu den bei vielen Reaktionen intermediär auftretenden „Zwischenprodukten", die echte Valenzverbindungen sind. Ferner kann die Assoziation an

solche Dipolmoleküle, die an der Reaktion selbst nicht beteiligt sind, durch Änderung des Gesamtmoments die Anlagerung des anderen Reaktionspartners ermöglichen oder auch infolge der deformierenden Wirkung des Dipols eine zur Reaktion erforderliche Aktivierung verändern[1]), wodurch in beiden Fällen die Reaktion katalysiert wird. Die hierbei primär auftretenden Produkte seien als „Solvatationskomplexe" bezeichnet[2]), da häufig Lösungsmittel die Rolle des Katalysators übernehmen.

Die Grösse der Kraftwirkung eines Dipols ist, wie oben bemerkt, von der Grösse des Dipolmoments und von der dritten Potenz der Entfernung abhängig. Die minimale Entfernung, d. h. die maximal mögliche Kraftwirkung zwischen den polaren Gruppen zweier Moleküle ist aber bestimmt durch die Form des Kohlenwasserstoffrestes des betreffenden Moleküls, wobei sich wiederum eine Einteilung in zwei Arten empfiehlt: Einerseits kann die Gruppe so gut eingebaut sein, dass ein zweites Dipolmolekül aus Gründen der Raumerfüllung nicht dicht an die polare Gruppe heran kann, die optimale Entfernung also verhältnismässig gross ist (z. B. bei tertiären Alkoholen und tertiären Aldehyden und bei Hexamethylaceton). Diesen einen grossen Effekt hervorrufenden Einfluss der Struktur der Kette wollen wir als „sterische Hinderung" bezeichnen gegenüber der statistisch begründeten „sterischen Abschirmung", welche lediglich bewirkt, dass der Dipol nicht von allen Seiten gut zugänglich ist, die Wahrscheinlichkeit, dass 2 Moleküle beim Zusammenstoss mit ihren polaren Gruppen aufeinander treffen, also verringert und hierdurch der Grad der Assoziation bzw. Solvatation herabgesetzt wird.

Bandenverschiebung und sterische Abschirmung.

Wir wollen zunächst den Einfluss der Kettenstruktur auf die Bandenverschiebung betrachten, da diese Art der Untersuchung ohne chemische Eingriffe in das Versuchsobjekt möglich ist. Durch Einwirkung eines elektrischen Feldes (in unserem Falle eines Dipolfeldes) auf eine absorbierende polare Gruppe wird nämlich die Lage von deren Absorptionsbanden verändert. Die Differenz zwischen der Lage des Maximums einer Absorptionsbande (in cm^{-1}) des freien polaren

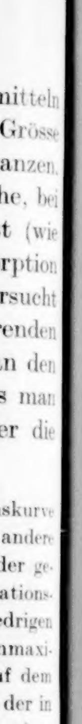
[1]) Meerwein und Burneleit, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1840. 1929; K. L. Wolf, loc. cit. [2]) Wir müssen dann manchmal noch unterscheiden zwischen solchen Solvatationskomplexen, bei denen stöchiometrische Verhältnisse gewahrt sind, und solchen, bei denen das nicht der Fall ist.

Moleküls (etwa in Heptanlösung) und seiner Lösung in Lösungsmitteln mit permanentem Dipolmoment ist daher ein Mass für die Grösse der Kraftwirkungen zwischen den Dipolgruppen beider Substanzen. Benutzt man als Lösungsmittel die Glieder einer homologen Reihe, bei denen das Moment in der ganzen Reihe praktisch dasselbe ist (wie bei den Alkoholen), so äussert sich in der Verschiebung der Absorption desselben gelösten Stoffes die Struktur der Alkohole[1]), untersucht man in dem gleichen Solvens eine homologe Reihe von absorbierenden Stoffen mit gleichem Dipolmoment (z. B. Ketone), so erhält man den Einfluss der Struktur der gelösten Moleküle[2]). Und zwar muss man erwarten, dass die Verschiebung um so grösser ist, je weniger die polaren Gruppen abgeschirmt sind.

Hierbei ist allerdings zu beachten, dass die resultierende Absorptionskurve aus zwei Einzelkurven besteht: Eine kommt den unsolvatisierten, die andere den solvatisierten Molekülen zu. Ist die minimale Entfernung des Dipols der gelösten Substanz von der polaren Gruppe eines Solvensmoleküls in dem Solvatationskomplex in einer homologen Reihe die gleiche (was bei Methanol und den niedrigen primären Alkoholen zu erwarten ist), so beruht die Verschiebung des Kurvenmaximums, falls nur eine Art von Solvatationskomplexen besteht, lediglich auf dem verschiedenen Solvatationsgrad, d. h. auf einer Änderung des Verhältnisses der in beiden Kurvenschwerpunkten absorbierenden Molekelzahl, und muss sich in einer Verbreiterung der resultierenden Kurve bemerkbar machen. Bei Änderung der minimal möglichen Entfernung der Dipole oder bei einer aus sterischen Gründen erfolgenden Änderung der Zusammensetzung der Solvatationskomplexe wird die Absorption der solvatisierten Moleküle ihrerseits komplexer[3]).

Fig. 1 enthält die aliphatischen Ketone nach wachsender Abschirmung der polaren CO-Gruppe geordnet. Die danebenstehenden Zahlen geben (in cm^{-1}) die Violettverschiebung des Maximums der ersten ultravioletten CO-Bande in Methanol bzw. in Wasser gegenüber der Heptanlösung[4]). Sowohl in Wasser als auch in Methanollösung finden wir eine völlige Übereinstimmung zwischen der Abnahme der Verschiebung und der Zunahme der Abschirmung, und

[1]) G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1406. 1928. [2]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1928. [3]) Da bei leicht zugänglichen polaren Gruppen der Solvatationsgrad gross und die Art der Solvatationskomplexe am einheitlichsten ist, muss auf Grund der hier entwickelten Zusammenhänge erwartet werden, dass mit wachsender Abschirmung die der gleichen polaren Gruppe zukommende Absorptionskurve zunächst verbreitert und erniedrigt wird. [4]) Die eingeklammerten Zahlen in der Tabelle sind dieselben Werte in Prozent der Acetonverschiebung mit den wahrscheinlichen Fehlern, d. h. unter der Annahme, dass ein Wert um 20 cm^{-1} zu klein, der andere ebenso viel zu gross ist.





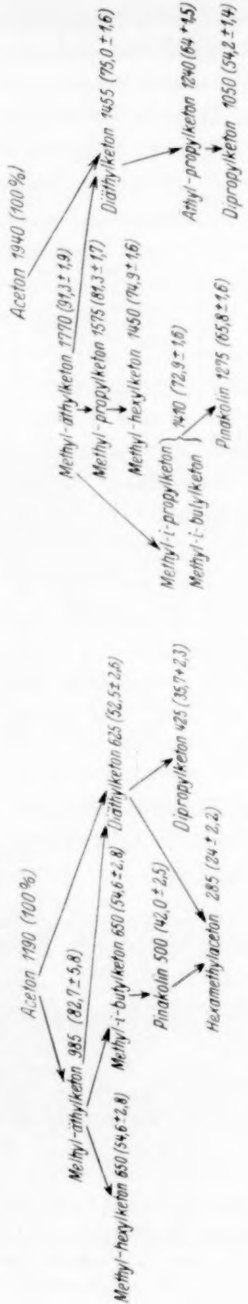
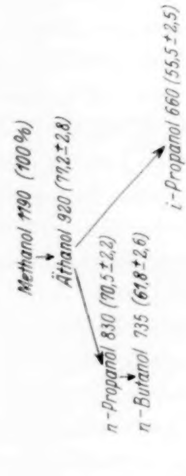
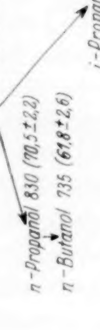

Wasserlösung.
Aceton 1940 (100%)
Methyl-äthylketon 1770 (91,3±1,9)
Methyl-propylketon 1575 (81,3±1,7)
Methyl-hexylketon 1450 (74,9±1,6)
Diäthylketon 1455 (75,0±1,6)
Äthyl-propylketon 1240 (64 ±1,5)
Dipropylketon 1050 (54,2±1,4)
Methyl-i-propylketon
Methyl-i-butylketon
1410 (72,9±1,6)
Pinakolin 1275 (65,8±1,6)
Methanollösung.
Aceton 1190 (100%)
Methyl-äthylketon 985 (82,7±5,8)
Methyl-i-butylketon 650 (54,6±2,8)
Methyl-hexylketon 650 (54,6±2,8)
Diäthylketon 625 (52,5±2,6)
Dipropylketon 425 (35,7±2,3)
Pinakolin 500 (42,0±2,5)
Hexamethylaceton 285 (24±2,2)

Fig. 1.




Aceton.
Methanol 1190 (100%)
Äthanol 920 (77,2±2,8)
n-Propanol 830 (70,5±2,2)
n-Butanol 735 (61,8±2,6)
i-Propanol 660 (55,5±2,5)

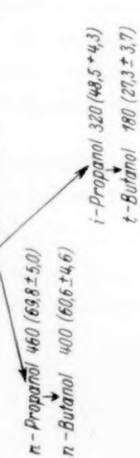

Propionaldehyd.
Methanol 660 (100%)
Äthanol 510 (77,2±5,2)
n-Propanol 460 (69,8±5,0)
n-Butanol 400 (60,6±4,6)
i-Propanol 320 (48,5±4,3)
t-Butanol 180 (27,3±3,7)

Fig. 2.

zwar ist die Reihenfolge der Ketone in den Verschiebungsreihen beider Lösungen identisch. Die Verschiebung in Wasser ist grösser entsprechend dem etwas grösseren Moment und der erheblich besseren Zugänglichkeit der polaren *OH*-Gruppe bei Wasser im Vergleich mit Methanol. Mit besserem Einbau der *CO*-Gruppe nimmt, wie Tabelle 1 zeigt, die Verschiebung in Methanol rascher ab als in Wasser, weil ein Erschweren der Zugänglichkeit der *CO*-Gruppe bei dem grossen Methanolmolekül einen stärkeren Effekt hervorrufen muss als bei dem kleinen und von allen Seiten zugänglichen Wassermolekül.

Dasselbe beobachten wir, wenn wir die Verschiebung der *CO*-Absorption von Aceton bzw. Propionaldehyd in der Reihe der Alkohole untersuchen. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, bedingt eine Verlängerung der Kette der primären Alkohole bei Aceton[1]) und Propionaldehyd[2]) quantitativ dieselben Differenzen (in Prozenten der Methanolverschiebung), der Übergang zum sekundären Alkohol wirkt sich bei Propionaldehyd etwas (nur wenig grösser als der Messfehler) stärker aus als bei Aceton.

Insgesamt bestätigt die Bandenverschiebung sehr gut die Erwartungen und kann daher als Mass für die Abschirmung dienen. Im folgenden soll versucht werden, bei der Betrachtung des Zusammenhanges zwischen Struktur der Moleküle und chemischen Reaktionen durch Berücksichtigung der Bandenverschiebung die qualitativ bekannte Abhängigkeit näher zu diskutieren.

Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei organischen Umsetzungen und sterische Abschirmung.

Reiner Lösungsmitteleinfluss.

Am einfachsten zu überblicken ist in dem im vorigen entwickelten Zusammenhang der Einfluss der Abschirmung bei solchen Reaktionen, welche in verschiedenen Lösungsmitteln (ohne dass diese sich als Reaktionspartner beteiligen) mit verschiedener Geschwindigkeit bzw. bis zu verschiedenen Gleichgewichten verlaufen[3]). Hierbei bewirkt das Lösungsmittel durch Solvatationskomplexbildung, d. h. durch Deformation der polaren Gruppen eines oder mehrerer Reaktionspartner oder durch Momentvergrösserung infolge von Assoziation eine Ver-

[1]) K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929. Werte für Propanol, Butanol und *i*-Propanol sind neue, noch nicht veröffentlichte Messungen. [2]) Siehe die vorige Arbeit. [3]) Ähnliche Betrachtungen siehe bei G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1406. 1927.

änderung der Geschwindigkeit der hin- und rückläufigen Umsetzung. Da diese Komplexbildung auch die Ursache der Verschiebung der Absorption ist, dürfen wir annähernde Parallelität zwischen Verschiebung und Reaktionsbeeinflussung erwarten. Leider ist das zur Verfügung stehende experimentelle Material noch sehr gering.

Tabelle 1. Enolgehalt.

Lösungsmittel	Acetessigester		Acetylaceton	
	bei 0°	bei 25°	bei 0°	bei 25°
Methylalkohol .	7·1%	5·9%	69·4%	64·4%
Äthylalkohol .	13·0%	10·5%	73·0%	70·0%
Amylalkohol .	21·2%	16·6%	77·0%	76·0%

Tabelle 1 bringt das Enol-Ketogleichgewicht[1]) für alkoholische Lösungen von Acetessigester und Acetylaceton. In Fig. 3 ist der Enolgehalt in drei Alkoholen als Ordinate und die Verschiebung der Absorptionsbande von Propionaldehyd in Methanol- und Äthanollösung (in Prozenten der Verschiebung in Methanol) als Abszisse aufgetragen. In der Annahme einer linearen Beziehung ist dann die Bandenverschiebung der Propionaldehydabsorption in Amylalkohol extrapoliert. Man findet so mit Hilfe der Acetessigesterwerte 46·2 bis 47·4%, und der Acetylacetonwerte 50·9 bis 51·3% der Verschiebung in Methanol, während aus der Absorption des Propionaldehyds in der Reihe der homologen Alkohole eine Verschiebung von etwa 52% gewonnen wird. Die Übereinstimmung ist sehr gut, zumal anzunehmen ist, dass die Bandenverschiebung von Acetylaceton und Acetessigester

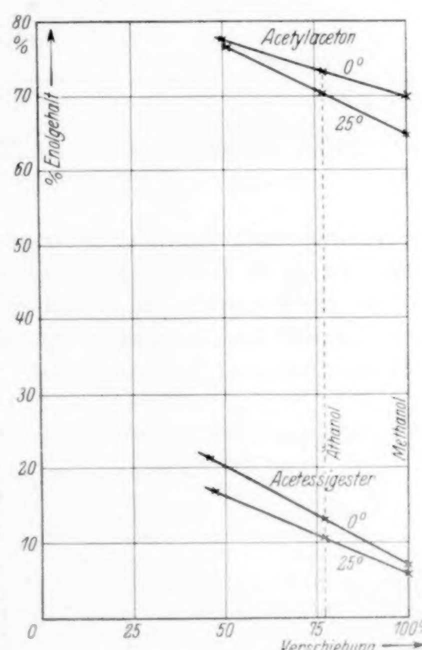


Fig. 3. Enol-, Keto-Gleichgewichte in verschiedenen Alkoholen.

[1]) P. Grossmann, Z. physikal. Ch. **109**, 305. 1924.

nicht genau denselben Gang aufweisen wie die Verschiebung des Propionaldehyds.

Für die von Menschutkin[1]) untersuchte Bildung von Tetraäthylammoniumjodid aus Triäthylamin und Jodäthyl zeigen Tabelle 2 und Fig. 4 das entsprechende. Der für *i*-Propanol extrapolierte Wert 61·6% stimmt etwas schlechter mit der aus der Propionaldehyd-Alkoholreihe geschätzten Verschiebung (etwa 54%) überein, offenbar deshalb, weil

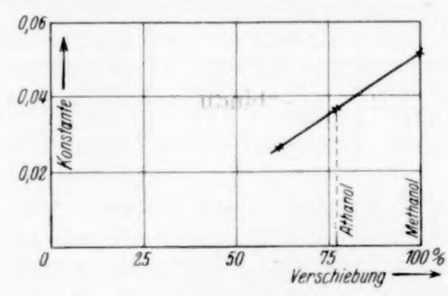


Fig. 4. Reaktionskonstante der Tetraäthyammoniumjodidbildung in verschiedenen Alkoholen.

die Verschiebung der Absorption des Jods im Äthyljodid und der Aminogruppe in Triäthylamin wohl in etwas anderer Weise von dem Bau des Alkohols abhängig ist, als die Verschiebung der *CO*-Absorption in Propionaldehyd (und zwar wird die Analogie geringer sein als bei Acetylaceton bzw. Acetessigester).

Tabelle 2. Reaktionskonstante der Tetraäthylammoniumjodidbildung.

Lösungsmittel	Konstante
Methanol . . .	0·0516
Äthanol . . .	0·0366
i-Butanol . . .	0·0258

Es zeigt sich also in beiden Fällen, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage organischer Reaktionen bei gleichem Moment des Lösungsmittels annähernd nach denselben Gesetzmässigkeiten von der Abschirmung der polaren Gruppe des Solvens abhängig ist wie die Verschiebung der Absorption.

[1]) Menschutkin, Z. physikal. Ch. 5, 589. 1890.

Einfluss der Struktur der Reaktionspartner.

Komplizierter wird der Zusammenhang zwischen Reaktionskonstante und sterischer Abschirmung bei einer Veränderung der Struktur der an der Reaktion beteiligten Moleküle. Mit wachsender Abschirmung der polaren Gruppe eines oder mehrerer Reaktionspartner wird einmal die Wahrscheinlichkeit eines günstigen Zusammenstosses und damit die Konzentration der Vorverbindungen geringer, andererseits aber auch infolge gegenseitiger Behinderung, also aus Gründen der Raumerfüllung, die Beständigkeit des Reaktionsprodukts bzw. der Zwischenprodukte oder Reaktionspartner und damit der Grad der Umsetzung der Vorverbindung in das endgültige Reaktionsprodukt beeinflusst.

Als Beispiel bringen wir die alkalische Esterverseifung nach Olsson[1]) und die dort zitierte Esterbildung[2]).

Tabelle 3. Konstante der alkalischen Esterverseifung der Acetate (in Prozenten der Äthylacetatkonstanten).

Verzweigung in α-Stellung			Primäre Alkohole	
Ordnung	Alkohol	Konstante	Alkohol	Konstante
0	Methanol . .	154·6	Äthanol . . .	100
primär	Äthanol . .	100	Propanol . .	83·3
sekundär	*i*-Propanol .	24·8	Butanol . . .	77·4
tertiär	*t*-Butanol . .	1·59	*i*-Pentanol .	71·1
			i-Butanol . .	69·7

Sekundäre Alkohole		Tertiäre Alkohole	
Alkohol	Konstante	Alkohol	Konstante
i-Propanol . .	24·8	Trimethyl-carbinol	1·59
s-Butanol . .	16·1	Dimethyl-äthyl-carbinol . .	0·732
s-Pentanol . .	6·69	Dimethyl-propyl-carbinol .	0·682
		Methyl-diäthyl-carbinol . .	0·339

Die Tabellen 3 und 4 lassen deutlich den gleichen Gang der Konstanten mit der Kettenstruktur erkennen wie die Verschiebung. Ein linearer Zusammenhang mit der Verschiebung der Absorption oder eine andere einfache Gesetzmässigkeit besteht nicht. Tabelle 5 bringt

[1]) Olsson, Z. physikal. Ch. **133**, 233. 1928. [2]) Menschutkin, Z. physikal. Ch. **1**, 611. 1887. **9**, 237. 1892.

Tabelle 4. Konstante der alkalischen Verseifung der Äthylester (in Prozenten der Äthylacetatkonstanten).

Verzweigung in α-Stellung		Primäre Säuren	
Säure	Konstante	Säure	Konstante
Ameisensäure	21300	Propionsäure	89·6
Essigsäure	100	Buttersäure	52·5
Propionsäure	89·6	Valeriansäure	(50)
i-Buttersäure	49·2	Capronsäure	51·9
		Heptylsäure	51·5
		Laurinsäure	51·5

den Versuch, die Reaktionskonstante mit einer höheren Potenz der Verschiebung in Zusammenhang zu bringen gemäss der Formel

$$\Delta^n_{A_1} : \Delta^n_{A_2} = k_{A_1} : k_{A_2},$$

worin Δ die Verschiebung und k die Reaktionskonstante für die Alkohole A_1 und A_2 bedeuten.

Tabelle 5. Esterverseifung der Acetate.

Übergang von	Exponent
Methanol zu Äthanol	1·7
Äthanol zu *i*-Propanol	3·0
i-Propanol zu *t*-Butanol	4·4
Äthanol zu *n*-Butanol	1·1

Es zeigt sich, dass eine Verzweigung in α-Stellung sich bei der Esterverseifung viel stärker bemerkbar macht als bei der Aldehydverschiebung, während die Verlängerung der Kette des primären Alkohols etwa proportionale Veränderungen bewirkt. Dies kann dahin ausgelegt werden, dass für die Verschiebung der Übergang zu Alkoholen höherer Ordnung eine stärkere „Abschirmung", für die Verseifung dagegen bereits eine „Hinderung" bedeutet, da im letzten Falle die reagierende polare Gruppe viel stärker eingebaut ist, als die CO-Gruppe in den Aldehyden. Genauere Schlüsse können auf Grund des vorliegenden Materials nicht gezogen werden; hierzu müsste die Verschiebung der betreffenden Esterabsorption in Wasser gegen Heptan bekannt sein, bei der der Gang vermutlich kleiner ist als bei den Aldehyden. Dass tatsächlich die Abschirmung der Hydroxylgruppe des Alkohols massgebend ist für die Reaktionsgeschwindigkeit, ergibt sich aus der Gegenüberstellung der Konstanten für die Esterverseifung und die Esterbildung aus Essigsäureanhydrid und dem be-

treffenden Alkohol in einem neutralen Medium. Diese von OLSSON (loc. cit.) gebrachte Gegenüberstellung zeigt, dass die Esterbildung ebenso wie die Verseifung langsamer verläuft mit besserem Einbau der Hydroxylgruppe, und zwar ist der Gang der Konstanten in beiden Reaktionen auffallend gleich.

Bei der Verseifung der Acetale[1]) ist allerdings die Geschwindigkeit bei dem Dimethylacetal des Formaldehyds geringer, als bei dem Dimethylacetal des Acetaldehyds, was wohl auf die Ausnahmestellung des Formaldehyds als ersten Gliedes einer homologen Reihe zurückzuführen ist.

Reaktion bei grossem Überschuss eines Reaktionspartners.

Sehr gut zeigt sich die Bedeutung der Abschirmung für organische Reaktionen im Falle der in der vorangehenden Arbeit untersuchten Aldehyd—Alkohol-Systeme, wo wir entsprechend den Befunden des vorigen Abschnitts zu erwarten haben, dass die Aldehydumsetzung um so langsamer verläuft, je besser beide polare Gruppen abgeschirmt sind, was auch in der voranstehenden Abhandlung sowohl bezüglich der OH- als auch der CO-Gruppe bestätigt wurde. Während für die Reaktionsgeschwindigkeit wegen des Fehlens einer exakten Kinetik kein quantitatives Material gegeben werden kann, besitzen wir genaue Daten für die im Gleichgewicht vorhandenen Mengen Aldehyd. Da auch die Bandenverschiebung hier für die gleichen Moleküle bekannt ist, ist der Fall der Aldehydumsetzung besonders geeignet für unsere Zwecke. Die Aldehydkonzentration wurde gemessen für die Lösungen von Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd und *i*-Butyraldehyd in den ersten drei Alkoholen sowie für Propionaldehyd in Butanol, *i*-Propanol und *t*-Butanol. Aus Fig. 5 entnehmen wir, dass ebenso wie bei der Esterverseifung die Reaktionsfähigkeit im gleichen Sinne zunimmt wie die Verschiebung der Absorption, ohne dass indessen Linearität besteht.

Die Aldehydmenge (gemessen in Prozenten der Aldehydanfangskonzentration) nimmt, wie wir sehen, mit wachsender Abschirmung zu, und zwar äussert sich der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine CH_3-Gruppe um so stärker, je näher die Substitution an der polaren Gruppe erfolgt; mit wachsender Kettenlänge nähert sich die Gleichgewichtskonzentration einem maximalen Endwert, der bei Übergang zu sekundären Alkoholen erheblich überschritten wird, nämlich

[1]) SKRABAL, Z. physikal. Ch. **99**, 310. 1921.

etwa 13% für Propionaldehyd im primären gegenüber 42% im einfachsten sekundären und 88% im einfachsten tertiären Alkohol oder 5% für Methanol als Lösungsmittel primärer Aldehyde gegenüber

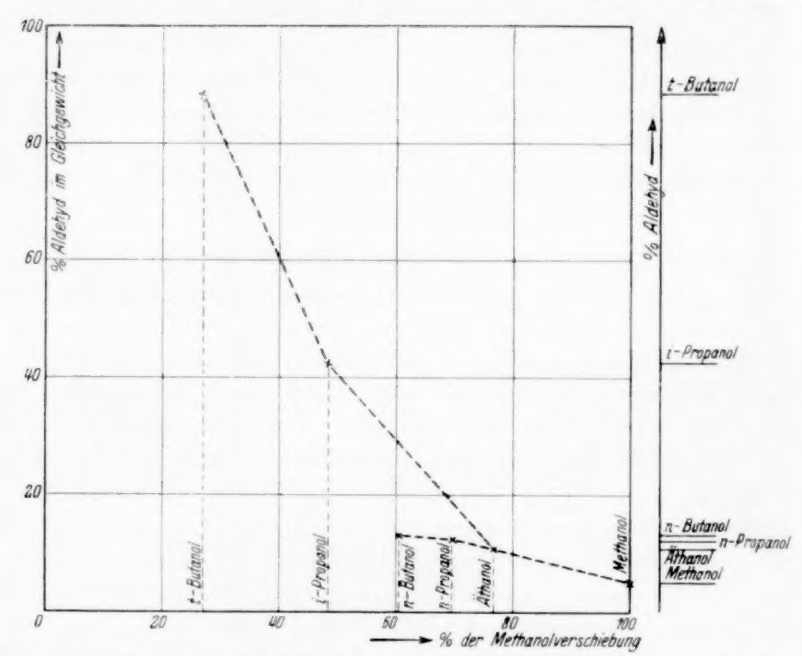


Fig. 5. Aldehydgehalt von Propionaldehyd—Alkohol-Systemen im Gleichgewicht (Anfangskonzentration = 0·1618 molar) bezogen auf Prozente der Bandenverschiebung dieses Aldehyds in den gleichen Alkoholen mit der Bandenverschiebung in Methanol als Bezugswert (100%).

Tabelle 6. Aldehydkonzentration im Gleichgewicht[1]) (in Prozenten der Aldehydanfangskonzentration = 0·1618 Mol pro Liter).

	Acetaldehyd	Propionaldehyd	Butyraldehyd	*i*-Butyraldehyd
Methanol	3·0	5·0	5·2	10·4
Äthanol	8·6	10·8	15·0	18·6
Propanol	8·5	12·4	14·8	19·3
Butanol	(9·2)	12·7		
i-Propanol . . .	(28·1)	42		
t-Butanol		88		

[1]) Die eingeklammerten Werte sind nach nicht veröffentlichten Messungen mit G. Volkert entnommen (siehe dessen demnächst erscheinende Kieler Dissertation).

10·4% bei *i*-Butyraldehyd (vgl. Tabelle 6 für die anderen Aldehyd—Alkohol-Systeme). Eine Abschirmung der *OH*-Gruppe macht sich stärker bemerkbar, als die gleiche Abschirmung bei der im Radius etwa doppelt so grossen *CO*-Gruppe. Ist eine der Gruppen bereits gut abgeschirmt, so äussert sich der Einfluss einer Substitution bei dem anderen Reaktionspartner nicht mehr so stark, wie das Verhältnis der Werte für *i*-Butyraldehyd in der Alkoholreihe gegenüber den Werten für Acetaldehyd und Propionaldehyd bzw. für Propanol in der Reihe der Aldehyde gegenüber Methanol beweist.

Zusammenfassung.

Eine Betrachtung der Bedeutung der Struktur der Kohlenwasserstoffkette für Reaktionen organischer Dipolmoleküle führt zu der Unterscheidung zwischen einer statistisch begründeten „sterischen Abschirmung" und der aus dem Grad der Raumerfüllung folgenden „sterischen Hinderung" der polaren Gruppe. Als Mass für diese Erscheinungen kann die durch die zu betrachtende polare Gruppe bewirkte Verschiebung der Absorptionsbande eines Chromophors gegen seine Normallage bzw. die Verschiebung der Absorptionsbande der Gruppe selbst bei verschieden gutem Einbau durch das gleiche Lösungsmittel genommen werden. Zu einer Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und Abschirmung ist also sowohl die Kenntnis von geeigneten, die Reaktion betreffenden Daten wie die Absorptionsbandenverschiebung (gegen Heptan als Normallage) erforderlich.

Es zeigt sich, dass eine Variation der Struktur von Lösungsmittelmolekülen, welche durch Solvatationskomplexbildung Geschwindigkeit und Gleichgewichtslage bei organischen Umsetzungen verändern, denselben Einfluss auf die Reaktion und die Verschiebung der Absorption bewirkt. Strukturelle Veränderungen der an einer Umsetzung beteiligten Moleküle selbst zeigen diese Erscheinung in noch stärkerem Masse. Durch Vergleich von Messreihen dieser Art mit der Raumerfüllung an Modellen, welche die aus spektroskopischen Daten bekannten Grössenverhältnisse der verschiedenen Gruppen richtig wiedergeben, und unter Berücksichtigung der Möglichkeiten freier Drehbarkeit sollte man näheres über die tatsächliche Raumerfüllung der Gruppen erfahren können.

Kiel, Chem. Institut d. Universität, Physikal.-chem. Laboratorium.
Dezember 1930.

Quantenmechanik der Adsorptionskatalyse.

Von

M. Born und V. Weisskopf.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 2. 31.)

Der von Born und Franck angegebene quantentheoretische Mechanismus der Adsorptionskatalyse wird unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Molekül und adsorbierendem Körper durchgerechnet. Die Grössenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit wird für verschiedene Fälle abgeschätzt.

Einleitung.

Kürzlich wurde von Born und Franck[1]) eine quantenmechanische Erklärung der Adsorptionskatalyse von Gasreaktionen vorgeschlagen, die auf folgendem Gedanken beruht:

Wir betrachten zunächst den Zusammenstoss zweier Moleküle im Gasraum. Auch wenn dabei eine Umsetzung in andere Moleküle mit positiver Wärmetönung, d. h. unter Verwandlung innerer Energie in kinetische, möglich wäre, wird die Reaktion unter Umständen nur äusserst langsam verlaufen, nämlich, wenn beim Übergang vom Anfangs- in den Endzustand ein hoher Energieberg zu überwinden ist. Die zur Überwindung des Berges nötige kinetische Energie nennt man Aktivierungswärme. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit der Temperatur, weil dabei die Anzahl schneller Moleküle steigt. Die verzögernde Wirkung des Energieberges bleibt auch nach der Quantenmechanik bestehen, obwohl diese bekanntlich eine Durchbrechung der Energieschwelle zulässt[3]). Denn die Dauer der gaskinetischen Zusammenstösse ist viel zu kurz, als dass während dieser Zeit die Übergangswahrscheinlichkeit über den Berg merkliche Werte annehmen könnte. Bei jedem Stoss setzt der Mechanismus der Wechselwirkung im Augenblick ein, wo eine bestimmte Entfernung der Stosspartner unterschritten ist; die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit hat in

[1]) M. Born und J. Franck, Nachr. Götting. Ges. **1930, 77.** [2]) Der Mechanismus des Aktivierungsvorgangs ist wohl zuerst von F. London quantenmechanisch gedeutet worden (siehe etwa Sommerfeld-Festschrift, S. 104, Leipzig 1930). [3]) Hierauf beruht die Erklärung des radioaktiven Zerfalls nach Gamow (Z. Physik **5**, 204. 1928) und Condon und Gurney (Nature **122**, 439. 1928. Physic. Rev. **33**, 127. 1929), sowie vieler anderer Erscheinungen.

solchen Fällen einen periodischen Verlauf und steigt daher anfänglich quadratisch mit der Zeit an. Die Anlaufszeit und die Periode wachsen ungeheuer rasch mit der Höhe des Energieberges. Nur bei fehlendem oder ganz niedrigem Berge wird die Zeit des Zusammenstosses ausreichen, um einen Übergang zu erzielen; bei höherem Berge werden die Reaktionspartner sich voneinander entfernt haben und die Wechselwirkung wird auf Null gesunken sein, ehe die Übergangswahrscheinlichkeit einen wesentlichen Betrag erreicht hat.

Die Wirkung einer adsorbierenden Wand ist nun leicht zu verstehen: an dieser werden die reagierenden Moleküle festgehalten, so dass die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit Zeit hat, sich zu ihrem Maximalwert zu entwickeln. Die Reaktion wird vor sich gehen, und wenn für hinreichend schnelle Abführung der Energie gesorgt wird, wird auch keine Rückbildung mehr eintreten.

Diese Erklärung hat den Vorzug, dass sie die Unberührtheit der Kontaktsubstanz ohne weiteres verständlich macht. Aber auch in solchen Fällen, wo die adsorbierende Wand chemisch mitbeteiligt ist, könnte der beschriebene Mechanismus wesentlich sein. Man hat dann zu denken, dass zwischen adsorbiertem Molekül und Wandatom ein Energieberg liegt, der infolge der langen Adsorptionsdauer durchbrochen werden kann, wodurch eine sekundäre Reaktion ermöglicht wird. Auch sieht man leicht, dass es sich um einen höchst spezifischen Vorgang handelt; denn er verlangt feste Adsorption beider bzw. eines der Reaktionspartner während beträchtlicher Zeiten, ferner schnelle Energieabgabe an die Kontaktsubstanz, Forderungen, die für ein bestimmtes Gasgemisch sicher nur durch besondere Kombinationen fester Körper und an besonderen Stellen der Oberfläche („empfindliche Bezirke“) erfüllt sein werden.

Wir möchten keineswegs behaupten, dass die beiden angeführten quantenmechanischen Prozesse in jedem Falle der Adsorptionskatalyse wesentlich sind. Erniedrigung der Energieschwelle, Lösung der primären Bindungen durch den Einfluss der Adsorptionskräfte, Zwischenreaktionen mit den Wandatomen usw. können ausschlaggebende Faktoren sein. Nur die experimentelle Prüfung wird lehren können, wieweit der Einfluss jedes einzelnen Faktors reicht. Um die Diskussion der Frage zu fördern, schien es angebracht, die Theorie etwas genauer durchzuführen [1]). In der ursprünglichen Veröffentlichung von Born

[1]) Wir haben Herrn Franck für wertvolle Hinweise und Ratschläge bei der Diskussion der in Betracht kommenden Faktoren herzlichst zu danken.

und Franck ist nämlich die Grössenordnung des Effekts nur sehr summarisch geschätzt worden, und zwar unter folgenden Annahmen:

Das System besitzt zwei Gleichgewichtslagen, um deren jede es harmonisch schwingen kann; es existieren also zwei Reihen stationärer Zustände, die dem System vor und nach der Reaktion zugeordnet sind und die wir Anfangs- und Endreihe nennen wollen. Eine der niedersten Energiestufen der Anfangsreihe soll nahezu exakt mit einer der Endreihe zusammenfallen (Resonanz). Dann ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs aus der Anfangs- in die Endfiguration eine langsam periodische Funktion der Zeit mit der Periode T. Der reziproke Wert von T wurde als Mass der Übergangswahrscheinlichkeit angesehen. An einem Rechenbeispiel (schematisierte Hydrazinbildung $N_2 + 2H_2 \rightarrow N_2H_4$) wurde die Grösse von T als Funktion des Gleichgewichtsabstands a der beiden n Atome vor und nach der Reaktion abgeschätzt und festgestellt, dass innerhalb von etwa 1 Sekunde ein Abstand von etwa 0·8 Å überbrückt werden kann.

Vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass das System nach Erreichung der Endlage nicht wieder zurückspringt, was es bei dem periodischen Charakter der Wahrscheinlichkeit an sich könnte. Entweder muss also die Energie an die Unterlage abströmen, oder die Adsorptionskräfte müssen im Endzustand so geschwächt sein, dass das Reaktionsprodukt in den Gasraum hinausfliegt.

Ein wesentlicher Einwand gegen diese Art der Rechnung ist der, dass der Fall genauer Resonanz je einer Energiestufe in der Anfangs- und Endreihe unendlich unwahrscheinlich ist. Will man diese Schwierigkeit aber umgehen durch Annahme „unscharfer“ Energiestufen infolge der Koppelung mit dem Kristall, so wird die Berechnung der Periode und ihre Deutung als reziproke Übergangswahrscheinlichkeit hinfällig. Die Koppelung mit dem Kristall ändert das Bild wesentlich: Es gibt dann zwei prinzipiell verschiedene Wege, auf denen das Molekülsystem die Endlage erreichen kann. Der erste ist identisch mit dem vorher beschriebenen. Auch wenn die Energie in zwei Niveaus der Anfangs- und Endreihe nicht genau übereinstimmt, gibt es infolge der Wechselwirkungsenergie eine periodisch hin- und herschwingende Wahrscheinlichkeit, das Molekülsystem in einem dieser beiden Niveaus zu finden. Die Verbindung mit der Kristallunterlage dämpft aber diese Schwingung, da das System die Möglichkeit hat, in tiefere Zustände der Endreihe unter Energieabgabe an den Kristall zu fallen, so dass eine Rückkehr in den Anfangszustand unmöglich ist. Der

zweite Weg ist gar nicht an Übereinstimmung der beiden Energien gebunden; es kann nämlich jedes Niveau der Endreihe, das energetisch tiefer liegt als der Anfangszustand, unter Abgabe der Energiedifferenz an den Kristall in einem Elementarakt erreicht werden, genau wie ein Atom im Strahlungsfeld spontane Sprünge unter Energieabgabe an die Strahlung ausführen kann. Das Kristallgitter ist ja ein genaues Analogon zu dem elektromagnetischen Strahlungsfeld in einem abgeschlossenen Hohlraum.

Die beiden Übergangsmöglichkeiten, „strahlungslose" und „strahlende" Übergänge, sind von ungefähr derselben Grössenordnung. Die Durchbrechung des Energiesatzes bei den strahlungslosen Übergängen zu solchen Niveaus der Endreihe, die energetisch nicht mit dem Anfangszustand übereinstimmen, ist nur scheinbar, da die ziemlich starke Wechselwirkungsenergie für die Energiedifferenzen aufkommt.

Diese Überlegungen sollen im folgenden näher ausgeführt werden. Dabei benutzen wir die Methode, die kürzlich von Weisskopf und Wigner[1]) bei der Quantentheorie der optischen Linienbreite entwickelt worden ist. Unser Ziel ist, die Reaktionsgeschwindigkeit für ein adsorbiertes System als Funktion seiner mechanischen Eigenschaften und der Konstanten der Unterlage auszudrücken. Die wirkliche Reaktionsgeschwindigkeit hängt ausserdem noch von der Herstellung des adsorbierten Zustands und seiner Wiederauflösung in die Gasphase ab. Die Frage, welche Rolle diese Prozesse im Verhältnis zu dem hier behandelten Übergang spielen, kann wohl vorläufig von der Theorie noch nicht beantwortet werden.

I. Gedankengang und Ergebnisse.

Wir wollen das System der reagierenden Moleküle durch folgendes Modell darstellen:

Eine Reihe von Massenpunkten (die Atomkerne) wirken aufeinander mit Kräften, die von ihrer Lage abhängen, und es existieren zwei stabile Gleichgewichtslagen, bestimmt durch die Minima der potentiellen Energie. Zur Veranschaulichung wollen wir immer den Fall von zwei Atomen betrachten, deren potentielle Energie V nur von ihrer Entfernung abhängt. Das eine Atom denken wir uns fest und bestimmen die Lage des anderen durch den Abstand r vom ersten Gleichgewichtspunkt (nicht vom anderen Atom; r kann also auch

[1]) V. Weisskopf und E. Wigner, Z. Physik **63**, 54. 1930.

negative Werte annehmen). Dieser Punkt sei auch Nullpunkt der potentiellen Energie $V(0) = 0$. Mit wachsendem r wachse $V(r)$ monoton bis zur Höhe V_m des Energieberges bei $r = r_m$ und falle dann zum zweiten Minimum bei $r = a$ herab; dieses möge tiefer liegen als das erste, d. h. es sei $V(a) = -U$, $U > 0$ (Fig. 1). In der Umgebung der beiden Minima sei die Funktion $V(r)$ mit guter Näherung durch die Parabel

$$V_1 = 2\pi^2 \nu_1^2 \mu r^2, \quad V_2 = 2\pi^2 \nu_2^2 \mu (r - a)^2 - U \tag{1}$$

darstellbar, wobei μ die „effektive“ Masse des schwingenden Teilchens sei; dieses führt also in der Nähe der beiden Gleichgewichtslagen har-

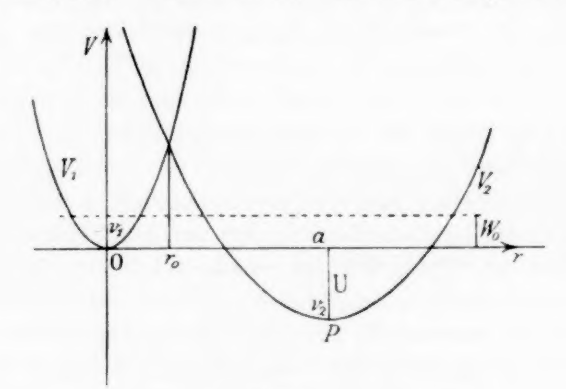


Fig. 1.

monische Schwingungen aus. Wir wollen annehmen, dass es zwei Abstände r_1 und r_2 gäbe derart, dass für kleinere Amplituden V mit V_1 bzw. V_2 identifiziert werden kann:

$$V(r) = \begin{cases} V_1(r), & \text{für } -r_1 < r < r_2, \\ V_2(r), & \text{für } r_2 < r < 2a - r_2. \end{cases} \tag{2}$$

Die Abszisse des Energieberges r_m liege im Intervall r_1 und r_2:

$$r_1 < r_m < r_2. \tag{3}$$

Der Verlauf von $V(r)$ für $r < -r_1$ und für $r > 2a - r_2$ wird uns nicht interessieren. Die Eigenschwingungen in der Nähe der Gleichgewichtslage genügen also näherungsweise den SCHRÖDINGER-Gleichungen:

$$(T + V_1 - E_k')u_k = 0, \quad (T + V_2 - E_l'')v_l = 0, \tag{4}$$

wo T die kinetische Energie ist; die E_k', u_k und E_l'', v_l sind die Eigenwerte und Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators. Wir wollen wieder die Reihe der Zustände E_k' die Anfangsreihe, die Reihe der Zustände E_l'' die Endreihe nennen.

Wir können also die Zustände unseres Molekülsystems angeben, indem wir sagen, es befinde sich im Schwingungszustand k um die erste Gleichgewichtslage oder im Schwingungszustand l um die zweite Gleichgewichtslage. Es ist dann anschaulich klar, dass die zu niederen Energiestufen des wirklichen mechanischen Systems gehörigen Eigenwerte und Eigenfunktionen E_n und ψ_n in zwei Klassen zerfallen werden, so dass die der einen Klasse sich wenig von E'_k und u_k, die der anderen wenig von E''_l und v_l unterscheiden. Die Zustände sind somit näherungsweise durch (4) gegeben; sie sind aber nicht stationär, da erstens wegen der endlichen Höhe des Energieberges zwischen den beiden Gleichgewichtslagen ein Zustand der Anfangsreihe in einen der Endreihe übergehen kann, und zweitens durch die Wechselwirkung mit der Kristalloberfläche Energie an diese abgegeben werden kann. Um eine Störungsrechnung vornehmen zu können, nehmen wir an, dass die beschriebenen Zustände in nullter Näherung stationär sind. Nach Einführung einer Störung H werden ihre Wahrscheinlichkeiten Funktionen der Zeit. Die Störung H besteht erstens aus der Wechselwirkung mit der Kristalloberfläche und zweitens aus dem Umstand, dass die Zustände des Molekülsystems nur in der Nähe der Gleichgewichtslage durch (4) gegeben sind. Wir schreiben entsprechend $H = H' + \overline{H}$. Es seien $|a_{ks}|^2$ bzw. $|b_{ls}|^2$ die Wahrscheinlichkeit des Zustands k der Anfangsreihe bzw. l der Endreihe, verbunden mit dem Kristallschwingungszustand s. Es gelten dann näherungsweise (siehe Abschn. II) die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i}\dot{a}_{ks} &= (E'_k + E^K_s)\,a_{ks} + \sum_{k',s'}{}' H'_{ks,k's'}\,a_{k's'} \\ &\quad + \sum_{l} \overline{H}_{ks,ls}\,b_{ls} + \sum_{ls'}{}' H'_{ks,ls'}\,b_{ls'}, \\ \frac{h}{2\pi i}\dot{b}_{ls} &= (E''_l + E^K_s)\,b_{ls} + \sum_{l's'}{}' H_{ls,l's'}\,b_{l's'} \\ &\quad + \sum_{k} \overline{H}_{ls,ks}\,a_{ks} + \sum_{k,s}{}' H_{ls,ks'}\,a_{ks'}, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

wobei z. B. $H'_{ks,k's'}$ die zum Übergang $ks \rightarrow k's'$ gehörige Störungsmatrix ist und E^K_s die Kristallenergie im Schwingungszustand s bedeutet[1]). Für die Wechselwirkungsenergie zwischen Kristall- und Molekülzuständen wird ein Ausdruck von der Form

[1]) Der Strich an dem Summenzeichen bedeutet, es möge nur über die Werte $s' \neq s$ summiert werden.

$$H' = \frac{K}{2}(u - r)^2 \tag{6}$$

gebraucht, wo u die Verrückung eines Kristallatoms an der Oberfläche ist, an das sich das adsorbierte Molekül angeheftet hat. Dann ist $\frac{K}{2}u^2$ ein kleiner Zusatz zur Kristallenergie, den man auch streichen kann; vernachlässigen wir ausserdem das Glied mit r^2, so wird

$$H' = -Kur. \tag{6a}$$

Die Schwingungen des Kristalls lassen sich durch Normalkoordinaten q beschreiben, deren jede einen harmonischen Oszillator darstellt. Die Verrückung u des Oberflächenatoms ist eine lineare Funktion q. Bildet man ihre Matrix bezüglich der Eigenfunktionen Φ_s des Kristalls, so sind alle Elemente $u_{ss'}$ Null, ausser denen, bei denen sich s und s' durch den Sprung einer Normalschwingung um ein Quant unterscheiden. Dasselbe gilt für die Matrixelemente von H'.

Zur Lösung der Gleichungen (5) wird nun das Verfahren von Weisskopf und Wigner angewendet. Das besteht darin, dass man bei vorgegebenem Anfangszustand in den Gleichungen (5) von vornherein alle solchen Glieder streicht, die gemäss ihrer physikalischen Bedeutung nur geringen Einfluss auf den Ablauf des Vorgangs haben können; das sind die Terme, die Zuständen entsprechen, die energetisch weit vom Ausgangszustand entfernt sind.

Wir setzen voraus, dass die Temperatur nicht zu hoch sei. Es sollen die Kristallschwingungen, deren Quant ausreichen würde, das Molekül in ein höheres Niveau zu heben (also anzuregen), nicht oder unzureichend erregt sein[1]). Wir haben dann als Anfangszustand: Molekül im Grundzustand a der Anfangsreihe ($k = 0$); alle in Betracht kommenden Kristallschwingungen im Grundzustand.

Von diesem Anfangszustand a wird das System in einen Zustand springen, bei dem das Molekül in einem Zustand B der Endreihe ist; dabei könnte zugleich die Normalschwingung ν_ϱ des Kristalls angeregt werden, deren Frequenz mit der Energiedifferenz $A - B$ nahezu übereinstimmt; den so erreichten Zustand nennen wir b_ϱ. Was vom b_ϱ aus noch weiter geschieht, interessiert uns nicht, da es auf die Wahrscheinlichkeit des Anfangszustands keinen Einfluss mehr haben wird. Den von a direkt erreichten Zustand, bei dem das Molekül in B, der

[1]) Das Zusammenwirken von mehreren kleinen Quanten kommt nicht in Betracht. Es ist ebenso unwahrscheinlich, wie die Lichtabsorption von zwei Lichtquanten in einem Akt, welche in Summa die Sprungfrequenz ergeben.

Kristall aber unverändert geblieben ist, nennen wir b. Von ihm aus fällt das Molekül in andere Zustände Q der Endreihe, während zugleich eine Normalschwingung ν_ϱ des Kristalls angeregt wird, deren Frequenz mit der Energiedifferenz $B-Q$ übereinstimmt; diese Zustände des Gesamtsystems bezeichnen wir mit q_ϱ. Sodann folgen Sprünge nach Zuständen mit zwei erregten Normalschwingungen $q'_{\varrho\sigma}$ usw.; diese sollen nicht mehr berücksichtigt werden, denn es ist klar, dass die Wahrscheinlichkeit des Übergangs des Moleküls aus der Anfangslage A in B davon nicht merklich beeinflusst wird. Auf Grund dieser Annahmen vereinfacht sich das Gleichungssystem (5) folgendermassen:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{h}{2\pi i}\dot{a} &= E_a^A + H_b^a b + \sum_\varrho H'^a_{b_\varrho} b_\varrho, \\
\frac{h}{2\pi i}\dot{b} &= E^B b + H_a^b a + \sum_Q \sum_\varrho H'^b_{q_\varrho} q_\varrho, \\
\frac{h}{2\pi i}\dot{b}_\varrho &= (E^B + h\nu_\varrho) b_\varrho + H'^{b_\varrho}_a a, \\
\frac{h}{2\pi i}\dot{q}_\varrho &= (E^Q + h\nu_\varrho) q_\varrho + H'^{q_\varrho}_b b,
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wo die Bedeutung der Matrixelemente aus den Indices unmittelbar zu erkennen ist. Die Summe über ϱ ist nur über solche Werte von ϱ zu nehmen, für die ν_ϱ in der Nähe der Energiedifferenz $B-Q$ bzw. $A-B$ liegt.

Von der Lösung von (7) interessiert uns nur die Amplitude a, deren Quadrat die Wahrscheinlichkeit W bestimmt, das Molekül im Anfangszustand zu finden. Es ergibt sich, dass W exponentiell abklingt; es existiert also eine Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit in das Niveau B der Endreihe, für die die Rechnung folgenden Ausdruck ergibt [siehe Abschn. II, § 1 (33)]:

$$\Gamma_B^A = 4\pi\gamma_B^A + \frac{4\pi}{h^2}\frac{|H_b^a|^2\gamma^B}{(\gamma^B)^2 + (\nu_B^A)^2}; \tag{8}$$

dabei ist gesetzt

$$\nu_B^A = \frac{1}{h}(E^A - E^B), \quad \gamma_B^A = f_B^A(\nu_B^A), \quad \gamma^B = \sum_Q f_Q^B(\nu_Q^B), \tag{9}$$

wo die Funktionen $f_B^A(\nu)$ so definiert sind:

$$f_B^A(\nu)\,d\nu = \frac{\pi}{h^2}\sum_{\nu_\varrho}^{\nu_\varrho + d\nu} |H'^a_{b_\varrho}|^2. \tag{10}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangszustand A in die Endreihe überhaupt (d. h. in alle tieferen Zustände B) erhält man bei hinreichend kleiner Koppelung von Anfangs- und Endreihe (kleinem $\frac{1}{h} H^a_b$) durch Addition der jedem Einzelübergang entsprechenden Ausdrücke (8):

$$\Gamma^A = \sum_B{}' \Gamma^A_B. \tag{11}$$

Es genügt daher, die Formel (8) für einen Übergang zu diskutieren.

$\Gamma^A_B = \Gamma^A_{1B} + \Gamma^A_{2B}$ besteht aus zwei Bestandteilen, entsprechend dem Umstand, dass B mit oder ohne Energieabgabe an den Kristall zu erreichen ist. $\Gamma^A_{1B} = 4\pi\gamma^A_B$ entspricht dem Übergang mit Emission einer Schallwelle;

$$\Gamma^A_{2B} = \frac{4\pi}{h^2} \frac{|H^a_b|^2 \gamma^B}{(\gamma^B)^2 + (\nu^A_B)^2}$$

entspricht dem strahlungslosen Übergang von A nach B. Der erste Bestandteil Γ^A_{1B} ist völlig analog zu einer spontanen Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Niveaus A und B eines Atoms unter Emission einer Spektrallinie. Er hat den Wert

$$\Gamma^A_{1B} = |r_{AB}|^2 C \tag{12}$$

wenn $E^A > E^B$, sonst Null., wobei r_{AB} das Matrixelement der Lagekoordinate r für den Übergang $A - B$ und C eine Konstante ist, die von der Bindung des Molekülsystems an den Kristall abhängt. Da A und B zwei verschiedenen Gleichgewichtslagen angehören, ist das Matrixelement r_{AB} sehr stark von ihrem Abstand a abhängig. Für die Ausrechnung des Elements führen wir die dimensionslose Grösse

$$P = \frac{4\pi^2 \mu \nu_1 \nu_2}{h(\nu_1 + \nu_2)} a^2 \tag{13}$$

ein [siehe Abschn. II, (43)], die von der effektiven Masse μ der Schwingungen in den beiden Gleichgewichtslagen, von ihren Frequenzen ν_1 und ν_2 und von dem Abstand a der beiden Lagen abhängt. Dann ist in grober Näherung [nach Abschn. II, (47) und (44)]

$$r_{AB} = \bar{a} \frac{1}{l!} \left(\frac{2\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \right)^{l+1} P^l e^{-P}, \tag{14}$$

wobei l die Schwingungsquantenzahl von B bedeutet und $\bar{a}$ eine atomare Länge von der Grössenordnung a ist, die wir im folgenden

gleich 10^{-8} setzen. Die Konstante C ergibt sich nach Abschn. II, (48) zu

$$C = \frac{9}{2}\frac{K^2}{h}\frac{\nu_B^A}{\nu_{\max}^3 m_k}. \tag{15}$$

Hier bedeutet m_k die Masse eines Kristallatoms und $\nu_{\max}$ die Debyesche Grenzfrequenz, die zur Darstellung der spezifischen Wärme dient. Die Konstante K der Adsorptionskräfte [siehe (6)] drücken wir durch eine Schwingungszahl $\bar{\nu}$ aus, nämlich die, mit der das Molekül an der Oberfläche gegen den Kristall vibriert. Ist μ die effektive Masse des adsorbierten Moleküls, so ist

$$K = 4\pi^2 \mu \bar{\nu}^2, \tag{15a}$$

und man erhält schliesslich

$$C = \frac{1}{h}\frac{72\pi^4 \mu^2 \bar{\nu}^4 \nu_B^A}{m_k \nu_{\max}^3}. \tag{15b}$$

Für eine grobe numerische Abschätzung nehmen wir an, dass die ultraroten Eigenschwingungen des Moleküls in beiden Gleichgewichtslagen Wellenlängen von etwa $5\,\mu$ entsprechen. Wir dürfen auch ohne grosse Fehler die beiden Frequenzen $\bar{\nu}$ und $\nu_{\max}$ von der gleichen Grössenordnung annehmen, so dass wir setzen:

$$\nu_1 = \nu_2 = \bar{\nu} = \nu_{\max} = 6\cdot 10^{13} = \nu_0.$$

Für die effektive Masse μ nehmen wir das Sechsfache des H-Atoms, d. h. $\mu = 10^{-23}$; die Masse des Kristallatoms sei näherungsweise auch gleich 10^{-23} gesetzt.

Mit diesen Vereinfachungen erhalten wir

$$\Gamma_{1B}^{A} \approx 7\cdot 10^4 \nu_B^A \frac{P^{2l}}{(l!)^2} e^{-2P}. \tag{16}$$

Messen wir a in Ångström-Einheiten, so wird $P = 180a^2$; solange also l kleiner oder von der Grössenordnung 100 ist, wächst der Faktor $\frac{P^{2l}}{(l!)^2}$ sehr stark mit steigendem l. Wir führen nun die Quantenzahl l^0 ein; sie sei die Quantenzahl jenes Zustands B der Endreihe, dessen Energie dem Anfangszustand A am nächsten liegt, wobei aber $E^B < E^A$ sein soll. l^0 sei von der Grössenordnung 10^1 bis 10^2. Dann ist Γ_{1B}^A für $l = l^0$ sicher weitaus am grössten, sofern nicht $\nu_B^A \ll \nu_0$. In diesem Falle trete $l^0 - 1$ an die Stelle von l^0. Wir dürfen neben diesem Wert die Übergangswahrscheinlichkeiten in alle anderen Niveaus B $l < l^0$ vernachlässigen.

Der zweite Bestandteil Γ^A_{2B} der Übergangswahrscheinlichkeit ist nicht an die Bedingung $E^B < E^A$ gebunden. Jedoch hat auch dieser für $E^B \sim E^A$ ein starkes Maximum, da γ^B — die durch die Koppelung mit dem Kristall hervorgerufene Niveauunschärfe von B — klein gegen die Frequenzunterschiede B ist. Auch hier werden die B, deren l in der Nähe von l^0 ist, stark bevorzugt[1]). Nach der Rechnung im Anhang [Formeln (44) und (45)] ist

$$H^a_b = V\left(\frac{2\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}\right)^l P^l e^{-P},$$

wobei V ein Energiewert von der Grössenordnung der Höhe der Energieschwelle ist. Wir werden $V = 10^{-11}$ setzen. Weiter ist [siehe (49) und (15a)]

$$\gamma^B = \frac{q}{4\pi}\,\frac{\mu}{m_k}\,\frac{\bar{\nu}^4}{\nu^3_{\max}}\,l.$$

Wenn wir die vorhin aufgestellten Vereinfachungen durchführen, erhalten wir für γ^B ungefähr dieselbe Grössenordnung wie ν_0, so dass wir den Faktor $\frac{\gamma_B}{(\gamma^B)^2 + (\nu^A_B)^2}$ durch $\frac{1}{\nu_0}$ grössenordnungsmässig ersetzen, da $E^B \approx E^A$ sein soll. Wir erhalten dann für

$$\Gamma^A_{2B} \approx 10^{18}\,\frac{P^{2l}}{(l!)^2}\,e^{-2P}. \tag{17}$$

Um dies mit Γ^A_{1B} zu vergleichen, setzen wir in (16) ν^A_B ungefähr gleich 10^{13} bis 10^{14}. Die beiden Γ sind also von fast gleicher Ordnung; Γ^A_{2B}, die Wahrscheinlichkeit des direkten Übergangs ohne Abgabe von Energie an den Kristall, scheint aber etwas grösser zu sein. Die Abhängigkeit von der Entfernung a und der Quantenzahl l steckt hauptsächlich in den beiden Γ gemeinsamem Faktor $\frac{P^{2l}}{(l!)^2}\,e^{-2P}$. Wir tabellieren im folgenden Γ^A_{2B} in Abhängigkeit von l und a. Die Abhängigkeit von Γ^A_{1B} von diesen Grössen ist im wesentlichen dieselbe. Die entsprechenden Werte sind bloss etwas kleiner. Ausserdem sind die Werte von Γ^A_{1B} nur dann von Null verschieden, wenn $E^B < E^A$ ist.

[1]) Im Falle völliger Resonanz, $\nu^A_B = 0$, wird $\Gamma^A_{1B} = 0$ und $\Gamma^A_{2B} = \frac{4\pi}{h^2}\,\frac{(H^a_b)^2}{(\gamma^B)^2}$. Vergleicht man dies mit der von Born und Franck für diesen Fall berechneten Übergangswahrscheinlichkeit, welche gleich der Schwebungsfrequenz über die Energieschwelle $N^A_B = \frac{1}{h}\,H^a_b$ war, so sieht man, dass jene in Wirklichkeit viel kleiner ist, da die „Linienbreite" γ^B, wie die folgende Rechnung zeigt, zwar kleiner als die Oszillatorfrequenz der Endreihe, aber doch viel grösser als die Schwebungsfrequenz N^A_B ist.

Γ_B^A	$l = 10$	$l = 15$	$l = 20$	$l = 25$	$l = 30$
$a = 0{\cdot}4$	$(9 \cdot 10^{16})$	$(3 \cdot 10^{24})$	$(3 \cdot 10^{28})$	$(3 \cdot 10^{33})$	$(6 \cdot 10^{37})$
$a = 0{\cdot}6$	$2 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{6}$	$(1 \cdot 10^{13})$	$(7 \cdot 10^{18})$
$a = 0{\cdot}8$	$9 \cdot 10^{-57}$	$3 \cdot 10^{-41}$	$3 \cdot 10^{-32}$	$3 \cdot 10^{-24}$	$4 \cdot 10^{-17}$
$a = 1{\cdot}0$	$4 \cdot 10^{-106}$	$1 \cdot 10^{-94}$	$1 \cdot 10^{-84}$	$1 \cdot 10^{-75}$	$1 \cdot 10^{-67}$

Die eingeklammerten Werte, die von der Grössenordnung von $\gamma^B \sim 10^{13}$ oder grösser sind, entsprechen nicht mehr dem Gültigkeitsbereich der Rechnungen, bei denen hier angenommen wurde, dass die Übergangswahrscheinlichkeit über die Energieschwelle stets klein gegen die Übergangswahrscheinlichkeiten sein soll, die sich innerhalb einer Gleichgewichtslage abspielen, wie z. B. γ^B, das die Wahrscheinlichkeit des Sprunges B—Q innerhalb der Endreihe angibt. Diese Voraussetzung wird bei zu kleinem Abstand oder zu hohem l durchbrochen.

Man erkennt die ungeheure Empfindlichkeit von Γ_B^A gegen Änderungen von a und l. Soll die Abklingungszeit $\frac{1}{\Gamma_B^A}$ nicht viel grösser sein als 1 Sekunde, so darf z. B. für $l = 15$ die Abstandsänderung a nur 0·6 Å betragen, und bei $l = 30$ braucht a nur wenig grösser, etwa gleich 0·7 Å zu sein; dann aber ist für $a = 0{\cdot}6$ Å die Reaktionsgeschwindigkeit schon von der Ordnung 10^{-19}.

Diese starke Empfindlichkeit wird vielleicht plausibler gemacht, wenn man die rein thermische Überschreitung der Energieschwelle zwischen den beiden Gleichgewichtslagen betrachtet. Nehmen wir an, der Energieberg wäre bloss durch den Schnitt der beiden Kurven der potentiellen Energie V_1 und V_2 nach (4) gegeben, so wäre die Höhe dieser Schwelle V_0, also der Schnittpunkt der beiden Parabeln V_1 und V_2:

$$V_0 = \frac{\varkappa^2 a^2 - U}{4 \varkappa a} \qquad \varkappa = 2 \pi^2 \nu_0^2 \mu. \tag{17a}$$

Setzen wir zur Überschlagsrechnung $U = 0$, so erhalten wir für die Wahrscheinlichkeit, dass die Energieschwelle bei der Temperatur T überschritten wird:

$$\frac{1}{kT} e^{-\frac{V_0}{kT}} = \frac{1}{kT} e^{-\frac{\varkappa^2 a^2}{4 kT}}.$$

Nun ist $\frac{\varkappa^2 a^2}{4 kT}$ von der Grössenordnung P, so dass also auch klassisch die gleiche Empfindlichkeit im Abstand a auftritt. Die klassische Wahrscheinlichkeit hängt sehr stark von der Höhe des Energieberges V_0 ab, die ja sehr unsicher ist und schwerlich mit (17a)

übereinstimmen wird. Eine ähnlich starke Abhängigkeit im Exponenten der e-Potenz scheint in der quantenmechanischen Übergangswahrscheinlichkeit (17) nicht aufzutreten. Das liegt aber bloss daran, dass unsere Rechnungen für kleine Störungen, d. h. für geringe Abweichungen von der Höhe der Energieschwelle V_0 gültig sind. Dies ist wohl eine Schwäche, die aber das rein qualitative Resultat nicht beeinträchtigt, welches darin zusammengefasst werden kann:

Es ist quantenmechanisch möglich, dass das Überschreiten der Energieschwelle unabhängig von der thermischen Energie, in einigen Sekunden vor sich geht, wenn die Entfernung der Anfangslage von der Endlage von der Grössenordnung 0·5 Å ist.

II. Rechnerische Ergänzungen.

§ 1. Berechnung der Wahrscheinlichkeitsamplituden.

Bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit eines Teilchens aus einer Gleichgewichtslage in eine andere, stösst man auf eine prinzipielle Schwierigkeit, auf die anscheinend in der Literatur noch nirgends hingewiesen wurde, obwohl sie bei zahlreichen Fragen (z. B. bei den Termberechnungen von Atomen und Molekülen) auftritt. Wir wollen daher hier kurz darauf eingehen. Die Eigenfunktionen $u_k(r)$ und $v_l(r)$ der Näherungsgleichungen (4)

$$(T+V_1-E'_k)u_k=0, \quad (T+V_2-E''_l)v_l=0. \tag{4}$$

bilden nämlich je ein vollständiges Orthogonalsystem im Intervall $-\infty < r < \infty$. Will man nun die niederen Eigenfunktionen u_k und v_l als Näherungen der wirklichen Eigenfunktionen ψ ansehen, so wird man den Ansatz

$$\psi = \sum_k{}' a_k u_k + \sum_l{}' b_l v_l \tag{18}$$

machen und damit in die Schrödinger-Gleichung des wirklichen Systems

$$(T+V-E)\psi = 0$$

eingehen. Eine solche Entwicklung (18) nach den Funktionen zweier vollständiger Systeme ist aber natürlich unerlaubt; man kann ja bereits durch die u_k allein (oder die v_l allein) jede Funktion darstellen[1]), die a_k und b_l sind also nicht unabhängig. [Man setze

[1]) Ganz dasselbe gilt z. B. beim Zweielektronenproblem (He-Atom) und in ähnlichen Fällen. Man bildet dort die Kombinationen $u(x_1)v(x_2)+u(x_2)v(x_1)$ und $u(x_1)v(x_2)-u(x_2)v(x_1)$ und entwickelt gerade Funktionen von x_1, x_2 nach dem ersten, ungerade nach dem zweiten System. Dabei ist doch klar, dass sich bereits jede Funktion nach den Produkten $u(x_1)v(x_2)$ entwickeln lässt. Die Lösung der Schwierigkeit ist genau dieselbe, wie im Text ausgeführt.

$$v_l = \sum_k \beta_k^l u_k$$

und hat dann

$$\psi = \sum_k (a_k + \sum_l \beta_k^l b_l)\, u_k,$$

also

$$a_k + \sum_l \beta_k^l b_l = (\psi u_k),$$

und dies sind, bei gegebenem ψ, Relationen zwischen den a_k und b_l.]

Trotzdem ist der Ansatz (18) durchaus sinnvoll, man muss ihn nur geeignet interpretieren: Die Summen sind nicht über alle „ungestörten" Eigenfunktionen zu erstrecken, sondern nur über eine kleine Anzahl der zu niederen Energiestufen gehörigen; sie sollen die Funktion ψ nicht im Sinne einer konvergenten Reihe darstellen, sondern nur praktisch approximieren. Ist nun ψ eine Funktion, die einem u_k ähnlich verläuft, also in der Gegend der ersten Gleichgewichtslage oszilliert, weiter aussen aber rasch sehr klein wird, so wird die durch die Störungsrechnung zu ermittelnde Abweichung $\psi - u_k$ gerade darin bestehen, dass eine schwache Oszillation in der Gegend der zweiten Gleichgewichtslage hinzukommt. Natürlich wäre es prinzipiell möglich, auch diese durch die u_k allein darzustellen; dagegen ist unter Umständen eine kleine Anzahl der v_l von niedriger Nummer hierfür ausreichend[1]).

Damit ist der Ansatz (18) gerechtfertigt und genügt auch zur genäherten Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen des isolierten Molekülsystems. Unser Problem ist aber komplizierter: Das Molekül ist an ein anderes System, an den adsorbierenden Kristall, gekoppelt, und gefragt ist nach der Übergangswahrscheinlichkeit aus einem Zustand der Anfangsreihe (E nahe bei einem E_k') in einen der Endreihe (E nahe bei einem E_l''). Das Gesamtsystem Molekül + Kristall ist also in einem gegebenen Energiezustand, nicht das Molekül für sich. Die Eigenfunktionen dieses Gesamtsystems sind in nullter Näherung die Produkte $u_k \Phi_s$ und $v_l \Phi_s$ je nachdem, ob das Molekülsystem in einem Zustand der Anfangsreihe oder der Endreihe liegt. Φ_s sind die Eigenfunktionen des Kristalls im Schwingungszustand s.

[1]) Krass ausgedrückt: Man kann prinzipiell den Schwingungszustand eines Atoms auf der Sonne nach den Eigenfunktionen eines Atoms hier auf der Erde entwickeln. Es wäre aber nicht sehr bequem. Hier liegt ein Fall vor, wo die mathematischen Methoden der konvergenten Reihe praktisch gänzlich unbrauchbar, ja sinnlos werden.

Die Eigenfunktionen des Gesamtsystems sind aber nicht durchweg orthogonal, da die u_k und v_l nicht orthogonal zueinander sind. Es ist

$$\int u_k \Phi_s v_l \Phi_{s'} \cdot dr\, dq = \int u_k v_l dr\, \delta_{ss'} = \varepsilon_{kl} \delta_{ss'}.$$

ε_{kl} ist klein gegen Eins, da u_k und v_l nach (4) Oszillatoreigenfunktionen um verschiedene Gleichgewichtslagen sind. Für die Wahrscheinlichkeiten der Zustände des Gesamtsystems würde das Gleichungssystem (5) exakt gelten, wenn $\varepsilon_{kl} = 0$, also wenn die Eigenfunktionen exakt orthogonal wären. (5) gilt aber auch näherungsweise, wenn $\varepsilon_{kl} \ll 1$ ist und die Änderungen der Wahrscheinlichkeiten infolge nicht allzu starker Störungsenergie nicht zu rasch vor sich gehen.

Wir wollen nun die Gleichungen (5) lösen[1]). Zur Vereinfachung normieren wir die Energie des Anfangszustands E^A auf Null, ferner setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{h}(E^A - E^B) &= \nu_B^A, \\ \frac{1}{h}(E^B - E^Q) &= \nu_Q^B. \end{aligned}\right| \tag{19}$$

Die grösste Energieabweichung ε, die wir bei der Wechselwirkung mit dem Kristall berücksichtigen, soll gross gegen die im Mittel stattfindenden, aber klein gegen ν_Q^B und ν_B^A sein. Dann haben wir:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad \frac{1}{2\pi i}\dot a = \frac{1}{h} H_b^a b + \sum_{\nu_\varrho = \nu_B^A - \varepsilon}^{\nu_B^A + \varepsilon} H_{b_\varrho}^a b_\varrho, \\ &\text{b)} \quad \frac{1}{2\pi i}\dot b = \frac{1}{h} H_a^b a + \frac{1}{h} \sum_Q \sum_{\nu_\varrho = \nu_Q^B - \varepsilon}^{\nu_Q^B + \varepsilon} H_{q_\varrho}^b q_\varrho - \nu_B^A b, \\ &\text{c)} \quad \frac{1}{2\pi i}\dot b_\varrho = \frac{1}{h} H_a^{b_\varrho} a + (\nu_\varrho - \nu_B^A)\, b_\varrho, \\ &\text{d)} \quad \frac{1}{2\pi i}\dot q_\varrho = \frac{1}{h} H_b^{q_\varrho} b + (\nu_\varrho - \nu_Q^B)\, q_\varrho. \end{aligned}\right| \tag{20}$$

Die Lösung setzen wir an in der Form:

$$\left.\begin{aligned} &\text{a)} \quad a = \alpha e^{-2\pi\gamma_1 t} + (1 - \alpha)\, e^{-2\pi\gamma_2 t}, \\ &\text{b)} \quad b = \beta\, (e^{-2\pi\gamma_1 t} - e^{-2\pi\gamma_2 t}), \\ &\text{c)} \quad b_\varrho = \beta_\varrho^{(1)} e^{-2\pi\gamma_1 t} + \beta_\varrho^{(2)} e^{-2\pi\gamma_2 t} - (\beta_\varrho^{(1)} + \beta_\varrho^{(2)})\, e^{-2\pi\gamma_\varrho^B t}, \\ &\text{d)} \quad q_\varrho = \chi_\varrho^{(1)} e^{-2\pi\gamma_1 t} + \chi_\varrho^{(2)} e^{-2\pi\gamma_2 t} - (\chi_\varrho^{(1)} + \chi_\varrho^{(2)})\, e^{-2\pi\gamma\;\; t}. \end{aligned}\right| \tag{21}$$

[1]) Siehe hierzu V. Weisskopf und E. Wigner, Z. Physik **63**, 54. 1930.

Dann ist, wie es sein muss, für $t=0$: $a=1$, $b=0$, $b_\varrho=0$, $q_\varrho=0$. Wir zeigen, dass die Konstanten α, β, $\beta_\varrho^{(1)}$, $\beta_\varrho^{(2)}$, $\chi_\varrho^{(1)}$, $\chi_\varrho^{(2)}$, γ_1, γ_2, ... sich gerade so bestimmen lassen, dass die Gleichungen (20) erfüllt sind. Wir setzen zuerst (21) in (20d) ein und erhalten durch Koeffizientenvergleichung:

$$i\chi_\varrho^{(1)}\gamma_1 = \frac{1}{h} H_b^{q_\varrho}\beta + (\nu_\varrho - \nu_Q^B)\chi_\varrho^{(1)},$$

$$i\chi_\varrho^{(2)}\gamma_2 = -\frac{1}{h} H_b^{q_\varrho}\beta + (\nu_\varrho - \nu_Q^B)\chi_\varrho^{(2)}$$

$$i(\chi_\varrho^{(1)} + \chi_\varrho^{(2)})\gamma_\varrho^Q = (\nu_\varrho - \nu_Q^B)(\chi_\varrho^{(1)} + \chi_\varrho^{(2)}),$$

und daraus

$$\left.\begin{aligned} \gamma_\varrho^Q &= -i(\nu_\varrho - \nu_Q^B), \\ \chi_\varrho^{(1)} &= \frac{1}{h}\frac{\beta H_b^{q_\varrho}}{i\gamma_1 - (\nu_\varrho - \nu_Q^B)}, \\ \chi_\varrho^{(2)} &= -\frac{1}{h}\frac{\beta H_b^{q_\varrho}}{i\gamma_2 - (\nu_\varrho - \nu_Q^B)}. \end{aligned}\right\} \tag{22a}$$

und entsprechend durch Einsetzen von (21) und (20c):

$$\left.\begin{aligned} \gamma_\varrho^B &= -i(\nu_\varrho - \nu_B^A), \\ \beta_\varrho^{(1)} &= \frac{1}{h}\frac{\alpha H_a^{b_\varrho}}{i\gamma_1 - (\nu_\varrho - \nu_B^A)}, \\ \beta_\varrho^{(2)} &= \frac{1}{h}\frac{(1-\alpha) H_a^{b_\varrho}}{i\gamma_2 - (\nu_\varrho - \nu_B^A)}. \end{aligned}\right\} \tag{22b}$$

Unter Benutzung dieser Werte gehen wir mit dem Ansatz (21) in (20b) ein:

$$\left.\begin{aligned} & i\beta(\gamma_1 e^{-2\pi\gamma_1 t} - \gamma_2 e^{-2\pi\gamma_2 t}) \\ & = \frac{1}{h} H_a^b(\alpha e^{-2\pi\gamma_1 t} + (1-\alpha) e^{-2\pi\gamma_2 t}) \\ & + \beta \sum_Q \sum_\varrho \frac{1}{h^2} |H_{q_\varrho}^b|^2 \frac{e^{-2\pi\gamma_1 t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho - \nu_Q^B)t}}{i\gamma_1 - \nu_\varrho + \nu_Q^B} \\ & - \beta \sum_Q \sum_\varrho \frac{1}{h^2} |H_{q_\varrho}^b|^2 \frac{e^{-2\pi\gamma_2 t} - e^{2\pi i(\nu_\varrho - \nu_Q^B)t}}{i\gamma_2 - \nu_\varrho + \nu_Q^B} \\ & - \nu_B^A \beta(e^{-2\pi\gamma_1 t} - e^{-2\pi\gamma_2 t}). \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Die Summen über ϱ werden nun in üblicher Weise durch Integrale ersetzt. Wir definieren zunächst die Frequenzfunktionen

$$f_Q^B(\nu)\,d\nu = \frac{\pi}{h^2}\sum_{\nu_\varrho=\nu}^{\nu+d\nu} \left|H^b_{q_\varrho}\right|^2, \quad f_B^A(\nu)\,d\nu = \frac{\pi}{h^2}\sum_{\nu_\varrho=\nu}^{\nu+d\nu}\left|H^a_{b_\varrho}\right|^2 \tag{24}$$

und bilden aus ihr die Konstanten

$$\gamma^B = \sum_Q f_Q^B(\nu_Q^B), \quad \gamma_B^A = f_B^A(\nu_B^A). \tag{25}$$

Dann wird z. B. unter der Voraussetzung $\gamma_1 \ll \nu_Q^B$:

$$\sum_\varrho \frac{1}{h^2}\left|H^b_q\right|^2 \frac{e^{-2\pi\gamma_1 t} - e^{-2\pi i(\nu_\varrho - \nu_Q^B)t}}{i\gamma_1 - \nu_\varrho + \nu_Q^B}$$

$$= -e^{-2\pi\gamma_1 t}\,\frac{1}{\pi}\, f_B^Q(\nu_Q^B)\int\limits_{\nu_Q^B-\varepsilon}^{\nu_Q^B+\varepsilon} \frac{1-e^{2\pi i(\nu-\nu_Q^B-i\gamma_1)t}}{\nu-\nu_Q^B-i\gamma_1}$$

$$\approx -e^{2\pi\gamma_1 t} f_B^Q(\nu_Q^B)\,\frac{1}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{1-e^{ixt}}{x}\,dx = f_B^Q(\nu_Q^B)\,e^{-2\pi\gamma_1 t}.$$

Mithin wird aus (23):

$$i\beta(\gamma_1 e^{-2\pi\gamma_1 t} - \gamma_2 e^{-2\pi\gamma_2 t}) = \frac{1}{h}H^b_a\left(\alpha e^{-2\pi\gamma_1 t} + (1-\alpha)\,e^{-2\pi\gamma_2 t}\right)$$
$$+ (i\gamma^B - \nu_B^A)\,\beta\,(e^{-2\pi\gamma_1 t} - e^{-2\pi\gamma_2 t})$$

und durch Koeffizientenvergleichung

$$\left.\begin{aligned} i\beta\gamma_1 &= \alpha\,\frac{1}{h}H^b_a + i\beta\gamma^B - \nu_B^A\beta, \\ -i\beta\gamma_2 &= (1-\alpha)\,\frac{1}{h}H^b_a - i\beta\gamma^B + \nu_B^A\beta. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Hieraus folgt:

$$\beta = \frac{\frac{1}{h}H^b_a\,\alpha}{i(\gamma_1-\gamma^B)+\nu_B^A} = \frac{\frac{1}{h}H^b_a\,(1-\alpha)}{i(\gamma^B-\gamma_2)-\nu_B^A}. \tag{27}$$

Nun gehen wir unter der Benutzung der Werte (22b) in (20a) ein und erhalten in vollkommen analoger Weise

$$\left.\begin{aligned} i\alpha\gamma_1 &= \frac{1}{h}H^a_b\beta + i\alpha\gamma_B^A, \\ i(1-\alpha)\,\gamma_2 &= -\frac{1}{h}H^a_b\beta + i(1-\alpha)\,\gamma_B^A. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Hieraus folgt durch Division:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\gamma_2-\gamma_B^A}{\gamma_B^A-\gamma_1}. \tag{30}$$

Setzt man in (28) β aus (27) ein, so erhält man zwei Relationen, deren erste

$$(\gamma_1 - \gamma_B^A) + \frac{1}{h^2} \frac{|H_b^a|^2}{(\gamma_1 - \gamma^B - i\nu_B^A)} = 0 \tag{31}$$

lautet, während die zweite aus ihr durch Vertauschung von γ_1 mit γ_2 hervorgeht. Mithin sind γ_1 und γ_2 die beiden Wurzeln der quadratischen Gleichung (31) in γ_1. Man sieht an (31) sofort, dass eine Lösung existiert, bei der $\gamma_1 \ll \gamma^B, \nu_B^A$ ist. Dann können wir im Nenner γ_1 vernachlässigen und erhalten

$$\gamma_1 = \frac{1}{h^2} \frac{|H_a^b|^2}{\gamma^B + i\nu_B^A} + \gamma_B^A. \tag{32}$$

Die zweite Lösung, die wir gleich γ_2 nennen, ist von der Grössenordnung γ^B, also $\gamma_1 \ll \gamma_2$.

Nun besteht ausserdem die Beziehung $\gamma_B^A \ll \gamma^B$, was man aus (25) und (24) sieht, da $|H_{q\varrho}^b|^2 \gg |H_{b\varrho}^a|^2$ ist. (Dieses entspricht einem Übergang innerhalb der Endreihe, jenes von der Anfangsreihe über den Energieberg in die Endreihe.) Aus den beiden Beziehungen $\gamma_1 \ll \gamma_2$ und $\gamma_B^A \ll \gamma^B$ folgt sofort wegen (31) $\alpha \gg (1-\alpha)$; mit grosser Annäherung kann man also $\alpha \approx 1$ und $1-\alpha \approx 0$ setzen.

Die Wahrscheinlichkeit, das Molekülsystem im Anfangszustand zu finden, ist nun nach (21a):

$$\left.\begin{aligned} W &= |\alpha|^2 = |e^{-2\pi\gamma_1 t}|^2 = e^{-\Gamma_B^A t}, \quad \Gamma_B^A = R(\gamma_1),^{1)} \\ \Gamma_B^A &= 4\pi\gamma_B^A + \frac{4\pi}{h^2} |H_b^a|^2 \frac{\gamma^B}{(\gamma^B)^2 + (\nu_B^A)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Da $\frac{dW}{dt} = -\Gamma_B^A W$ ist, so bedeutet Γ_B^A die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Anfangszustand A in einen bestimmten Zustand B der Endreihe, dessen „Verstimmung" gegen A durch ν_B^A gegeben ist.

Diese Betrachtungen lassen sich leicht verallgemeinern für den Fall, dass man als Primärprozess nicht den Sprung von A nach einem bestimmten B, sondern nach beliebig vielen B^l der Endreihe ansieht. Die Rechnung verläuft ganz analog zur vorigen. Man kann leicht zeigen, dass für den Fall schwacher Koppelung zwischen Anfangs- und Endreihe, also bei sehr kleinem $\frac{1}{h} H_{b^l}^a$, die Übergangswahrschein-

[1]) $R(\gamma)$ bedeutet Realteil von γ.

lichkeit von A in ein bestimmtes B durch die Möglichkeit des Übergangs in andere B^l nicht geändert wird, also wieder durch die Formel (33) dargestellt wird. Die Übergangswahrscheinlichkeit von A in die Endreihe überhaupt, also in irgendein Niveau B, ist dann

$$\Gamma = \sum_l \Gamma_{B^l}^A. \tag{34}$$

§ 2. Berechnung der Matrixelemente.

Wir berechnen nun die Grössen H_b^a, γ_B^A und γ^B. Sie sind abgeleitet aus den Matrixelementen der Störungsenergie H, die durch den Ausdruck

$$H_{k s k' s'} = \int u_k \Phi_s H u_{k'} \Phi_{s'} dr\, dq$$

gegeben sind, wobei u_k, $u_{k'}$ und Φ_s, $\Phi_{s'}$ die Eigenfunktionen des Molekülsystems im Zustand k und k' bzw. des Kristalls im Zustand s und s' darstellen, und dr und dq die Differentiale der Variabeln des Molekülsystems und des Kristalls sind. Die Störungsenergie H besteht aus zwei Bestandteilen:

$$H = H' + \overline{H}.$$

Die Koppelungsenergie mit dem Kristall ist $H' = K u r$ [vgl. (6a)], während $\overline{H}$ die Differenz der tatsächlichen potentiellen Energie V von derjenigen ist, die den Eigenfunktionen nullter Ordnung u_k und v_l zugeordnet sein sollte. Wir stossen hier auf dieselbe Schwierigkeit wie bei der Heitler-Londonschen Berechnung des H_2-Moleküls. Es lässt sich keine potentielle Energie nullter Ordnung angeben, die zu den durch (4) bestimmten Eigenfunktionen u_k und v_l gehört. Das hindert uns aber nicht, einfach die Nichtdiagonalelemente von der gesamten Energie $T + V$ des Molekülsystems als Störungsmatrixelemente von $\overline{H}$ anzusehen.

Die zu berechnenden Matrixelemente lauten:

$$H_b^a = \int u_k \Phi_s H v_l \Phi_s dr\, dq, \tag{35}$$

wobei k die Quantenzahl des Niveaus A der Anfangsreihe und l die Quantenzahl von B der Endreihe bedeutet. Wir haben $k = 0$ angenommen;

$$H_{b_l}^a = \int u_k \Phi_s H v_l \Phi_{s'} dr\, dq, \tag{36}$$

wobei sich der Kristallzustand s' von s dadurch unterscheidet, dass zu dem schwingungslosen Zustand s die Eigenschwingung ν_ϱ angeregt worden ist;

$$H_{q\varrho}^b = \int v_l \Phi_s H v_{l'} \Phi_{s'} dr\, dq. \tag{37}$$

Hier ist l' die Quantenzahl des Niveaus Q der Endreihe $l' < l$.

Wir berechnen zuerst (35). Da die Diagonalelemente u_{ss} der Kristallbewegung u verschwinden, trägt H' nichts zum Integral bei. Es bleibt also

$$\int (T + V)\, u_k v_l\, dr$$

zu berechnen. Wir werden nun alle Integrale von der Form

$$\int F(r)\, u_k v_l\, d r$$

in folgender Weise grob abschätzen:

In den Umgebungen der Gleichgewichtslagen hat die potentielle Energie die Form

$$V_1 = 2\pi^2 \nu_1^2 \mu r^2, \quad V_2 = 2\pi^2 \nu_2^2 (r-a)^2 - U, \tag{38}$$

wo ν_1 und ν_2 die Eigenfrequenzen sind und μ die effektive Masse ist. Die Oszillatoreigenfunktionen sind bekanntlich

$$\left.\begin{aligned} u_k &= \frac{1}{N_k} H_k(\sqrt{A_1}\, r)\, e^{-\frac{A_1}{2} r^2}, \quad A_1 = \frac{4\pi^2 \mu \nu_1}{h}, \quad N_k = \sqrt{2^k k! \sqrt{\frac{\pi}{A_1}}} \\ v_l &= \frac{1}{N_l} H_l(\sqrt{A_2}\,(r-a))\, e^{-\frac{A_2}{2}(r-a)^2}, \quad A_2 = \frac{4\pi^2 \mu \nu_2}{h}, \quad N_l = \sqrt{2^l l! \sqrt{\frac{\pi}{A_2}}}, \end{aligned}\right\} \tag{39}$$

wo H_k die hermitischen Polynome sind. Wir können sie in dem Integrationsgebiet des Matrixelements durch ihre höchsten Glieder ersetzen, und zwar verhält sich $H_k(\xi)$ wie $(2\xi)^k$. In dem Produkt $u_k v_l$ ist ausschlaggebend der Faktor

$$e^{-\frac{A_1}{2} r^2 - \frac{A_2}{2}(r-a)^2} = e^{-\frac{1}{2}\frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} a^2}\, e^{-\frac{A_1 + A_2}{2}(r - r_0)^2}, \tag{40}$$

wo

$$r_0 = a \frac{A_2}{A_1 + A_2} = a \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \tag{41}$$

die Stelle bedeutet, an der der Exponent sein Minimum, die Funktion (40) ihr Maximum hat. Diesen Wert setzen wir näherungsweise in die Funktion $F(r)$ ein und erhalten so

$$\int F(r)\, u_k v_l\, d r = F(r_0) \int u_k v_l\, d r = F(r_0)\, \varepsilon_{kl}. \tag{42}$$

ε_{kl} berechnen wir auf die gleiche Weise, indem wir im Integral in den Faktoren der e-Potenz (40) r durch r_0 ersetzen und erhalten somit:

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{N_k N_l} H_k(\sqrt{A_1}\, r_0)\, H_l(\sqrt{A_2}\,(r_0 - a))\, e^{-\frac{a^2}{2}\frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2}} \sqrt{\frac{2\pi}{A_1 + A_2}}.$$

Wir führen zur besseren Übersicht die Abkürzung

$$P = \frac{4\pi^2 \mu \nu_1 \nu_2}{h(\nu_1 + \nu_2)} a^2 \tag{43}$$

ein und erhalten für $k = 0$

$$\varepsilon^{kl} = \frac{2^{l+1}}{l!} \left(\frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}\right)^l P^l e^{-P}. \tag{44}$$

Um Formel (42) auf (35) anwenden zu können, machen wir folgende Umformung:

$$T + V = \frac{1}{2}(H_1 + H_2) + V - \frac{1}{2}(V_1 + V_2).$$

$H_1 = T + V_1$ und $H_2 = T + V_2$ sind die Energieoperatoren der ungestörten Schwingungen um die beiden Gleichgewichtslagen. Da

$$\int H_1 u_k v_l dr = \varepsilon_{kl} E'_k, \quad \int H_2 u_k v_l dr = \varepsilon_{kl} E''_l,$$

erhalten wir

$$\int (T + V) u_k v_l dr = \left[\frac{1}{2}(E'_k + E''_l) + V(r_0) - \frac{1}{2}(V_2(r_0) + V_2(r_0))\right] \varepsilon_{kl}.$$

Für unsere grobe Abschätzung dürfen wir den Faktor von ε_{kl} ungefähr von der Grössenordnung der Energieschwelle annehmen. Nennen wir ihn $\overline{V}$, so erhalten wir schliesslich

$$H_b^a = \overline{V} \varepsilon_{0l}. \tag{45}$$

Zur Berechnung der beiden anderen Matrixelemente (36) und (37) ist es notwendig, etwas näher auf die Quantelung der Kristallschwingungen einzugehen.

Es sei:

μ = die Masse des adsorbierten Moleküls,
m_k = die Masse des Kristallatoms,
M = die Masse des ganzen Kristalls,
V = das Volumen des ganzen Kristalls,
$N = \frac{M}{m_k}$ = die Anzahl der Kristallatome in V.

Die kinetische Energie des Kristalls ist:

$$T = \frac{1}{2} m_k \sum (\dot{u}_x^2 + \dot{u}_y^2 + \dot{u}_z^2) \approx \frac{1}{2} \frac{M}{V} \iiint\limits_v (\dot{u}_x^2 + \dot{u}_y + \dot{u}_z^2) dx\, dy\, dz.$$

Wir führen Normalkoordinaten Q_s ein durch

$$u_x = \sum_s Q_{sx}(t) \sin \frac{2\pi}{L} k_{sx} x \cdot \cos \frac{2\pi}{L} k_{sy} y \cdot \cos \frac{2\pi}{L} k_{sz} z,$$
$$u_y = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$u_z = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

wobei das Kristallstück als Kubus der Länge $L = \sqrt[3]{V}$ vorausgesetzt ist und als Randbedingung $u = 0$ gestellt ist. Dann wird

$$T = \frac{1}{2} \frac{M}{8} \sum_s (\dot{Q}_{sx}^2 + \dot{Q}_{sy}^2 + \dot{Q}_{sz}^2).$$

Daraus sieht man, dass jedem Kristalloszillator die Masse

$$\mu_0 = \frac{M}{8} \tag{46}$$

zugeordnet ist.

Die Koppelungsenergie zwischen Kristall und adsorbiertem Molekül ist nach (6a) $H' = -Kur$. Also wird nach (36):

$$|H^a_{b_\varrho}|^2 = \left| K \cdot r^A_B \cdot Q_{\varrho x}(0,1) \sin \frac{2\pi}{L} k_{\varrho x} x \cdot \cos \frac{2\pi}{L} k_{\varrho y} y \cdot \cos \frac{2\pi}{L} k_{\varrho z} z \right|^2$$

mit

$$r^A_B = \int r u_k v_l d r = r_0 \varepsilon_{kl} \tag{47}$$

nach (42), wobei k und l die Quantenzahlen von A bzw. B sind. Nun ist bekanntlich das Matrixelement des Oszillators:

$$|Q_{\varrho x}(0,1)|^2 = \frac{h}{8\pi^2 \mu_0 \nu_\varrho}.$$

Mittelung über die Raumkoordinaten liefert den Faktor $^1/_8$; also wird die in § 1 (25) eingeführte Funktion

$$f^A_B(\nu) d\nu = \frac{\pi}{h^2} \sum_{\nu_\varrho = \nu}^{\nu + d\nu} |H^a_{b_\varrho}|^2 = \frac{\pi}{h^2} K^2 |r^A_B|^2 \frac{h}{8\pi^2 \mu_0 \nu} \frac{1}{8} \sigma(\nu) d\nu,$$

wo $\sigma(\nu) d\nu$ die Anzahl der Oszillatoren in $d\nu$ ist. Diese bestimmen wir nach DEBYE[1]) zu

$$\sigma(\nu) d\nu = \frac{9N}{\nu^3_{\max}} \nu^2 d\nu,$$

wo $\nu_{\max}$ die DEBYEsche Grenzfrequenz ist. Mithin wird mit Rücksicht auf (46):

$$f^A_B(\nu) = \frac{9}{8\pi} \frac{K^2}{h} |r^A_B|^2 \frac{N\nu}{M\nu^3_{\max}}.$$

Nach (25) ist $\gamma^A_B = f^A_B(\nu^A_B)$, so dass

$$\gamma^A_B = \frac{C}{4\pi} |r^A_B|^2, \quad C = \frac{9}{2} \frac{K^2}{h} \frac{\nu^A_B}{m_k \nu^3_{\max}}. \tag{48}$$

Auf genau dieselbe Weise erhalten wir

$$4\pi \gamma^B_Q = C |r^B_Q|^2.$$

r^B_Q ist jedoch, da B und Q der gleichen Gleichgewichtslage (nämlich der zweiten) zugehören, ein gewöhnliches Matrixelement eines Oszillators, das nur für $l' = l \pm 1$ von Null verschieden ist (l' ist die Quantenzahl von Q). Da $l' < l$ sein soll, erhalten wir

$$|r^B_Q|^2 = \frac{hl}{8\pi\mu\nu_2}$$

und

$$4\pi\gamma^B = \frac{9}{16\pi} \frac{lK^2}{m_k \mu \nu^3_{\max}}. \tag{49}$$

---

[1]) Siehe etwa M. BORN, Atomtheorie des festen Zustands, S. 640.

Notiz über das Röntgendiagramm des Kollagens (Faserperiode).

Von

R. O. Herzog und W. Jancke.

(Eingegangen am 5. 2. 31.)

Begründung für die Annahme einer Identitätsperiode ~ 20 Å in der Faserachse bei Kollagen.

Das als Kollagen und Elastin bezeichnete tierische Fasermaterial und ebenso Gelatine in gedehntem Zustand geben in erster Näherung das gleiche Faserdiagramm. Herrmann, Gerngross und Abitz[1]), die das röntgenographische Verhalten der Gelatine bei Quellung und Dehnung vor kurzem sehr eingehend beschrieben haben, kommen bei Bestimmung der Faserperiode zu einem anderen Ergebnis als wir bei der Untersuchung der beiden erstgenannten Gebilde[2]). Im folgenden soll auf diesen Punkt kurz eingegangen werden.

Herstellung der Präparate.

Wesentlich für das Zustandekommen eines guten Diagramms der natürlichen Fasern ist die Vorbehandlung. Die besten Diagramme geben frische Nackenband- oder Fersensehnen vom Rind. Man präpariert aus diesen einige Millimeter dicke Faserbündel heraus, die durch wiederholtes Abstreifen mit den Fingern im nassen Zustand von kurzen gerissenen Fasern befreit werden. Ist die Oberfläche glatt geworden, so spannt man das Bündel in einen kleinen Dehnungsapparat, wie er für mikroskopische Beobachtung von Fasern gebräuchlich ist, und beginnt langsam zu dehnen. Der Mittelteil muss dabei stets nass bleiben. Die Klammern zum Einspannen werden erst nach und nach festgezogen, um die Faser nicht abzuquetschen. Der Vorgang dauert einige Tage. Die Durchleuchtung wird im eingespannten Zustand vorgenommen.

Bestimmung der Faserachse.

Die von solchen Präparaten erhaltenen Diagramme sind wesentlich schärfer als die besten, die wir von gedehnter Gelatine gewinnen konnten. Die Diagramme eignen sich daher zur quantitativen Diskussion besser als die aus Gelatine.

[1]) K. Herrmann, O. Gerngross und W. Abitz, Z. physikal. Ch. (B) **10**. 371. 1930. Vgl. auch J. J. Trillat, C. r. **190**, 265. 1930. [2]) R. O. Herzog und W. Jancke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2228. 1925 und **59**, 2487. 1926.

Wie wir seinerzeit schon angaben, gibt es ausser einem Punkt mit dem $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Wert von 0·107, welcher zu einer Faserperiode von etwa 9·7 bis 10 Å führt, noch zwei weitere offenbar diatrope oder wenigstens sehr genähert diatrope Reflexe mit $\sin\frac{\vartheta}{2}$-Werten von 0·191 und 0·270[1]). Will man diese Interferenzen in demselben Diagramm unterbringen, so muss man, wie wir dies getan haben, jedenfalls einen grösseren Schichtlinienabstand als 9·7 Å annehmen. Will man bei dem kleinen Wert bleiben, so sind besondere Annahmen notwendig, wie die erheblicher Gitterstörungen oder der Gegenwart zweier kristallisierter Verbindungen.

Bei der Gelatine finden Herrmann, Gerngross und Abitz den ersten und dritten Punkt in Übereinstimmung mit uns. Der zweite Punkt lässt sich aber auf den Diagrammen der gedehnten Gelatine nur sehr unsicher vermessen. Die genannten Autoren schliessen aus dem ersten Punkt auf eine Faserperiode von 9·5 Å und berücksichtigen die beiden anderen Punkte nicht.

Solange nicht Diagramme vorliegen, die reicher an Interferenzen sind, steckt in der Festlegung der Faserperiode, wie sie die genannten Verfasser treffen, jedenfalls eine grössere Willkür als in unserer Angabe, vorausgesetzt, dass man überhaupt die Diagramme der genannten Stoffe als identisch ansehen darf. Am richtigsten ist es zur Zeit jedenfalls, an dem oben ausgesprochenen Vorbehalt festzuhalten.

---

[1]) K. Herrmann, O. Gerngross und W. Abitz finden die Werte 0·102, 0·195 und 0·275.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie